

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/101269 A1

(51) 国際特許分類: B32B 5/02, 27/30, C08L 53/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006890

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 14 日 (14.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-136920 2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003) JP
特願2003-136665 2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003) JP
特願2003-319149 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笹川 雅弘 (SASAGAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2360055 神奈川県横浜市金沢区片吹 6-15 Kanagawa (JP). 鈴木 勝美 (SUZUKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒2130032 神奈川県川崎市高津区久地 548 Kanagawa (JP). 白木 利典 (SHIRAKI, Toshinori) [JP/JP]; 〒2420028 神奈川県大和市桜森 2-16-14 Kanagawa (JP). リー, ジャヨン (LEE, Jae Yeon) [KR/KR]; 608090 プサングワンヨッシ, ナムグ, ヨンホドン 176-30, エルジメトロシティ 4-2, 220-1404 Busan (KR). ピル, ジュンチョイ (PIL, Jun Choi) [KR/KR]; 614103 プサングワンヨッシ, プサンジング, ダンガムドン 791, クックジェバックヤンエーピーティー 7-804 Busan (KR). スック, ヒュンサー (SUK, Hyun Sa) [KR/KR]; 614103 プサングワンヨッシ, プサンジング, ダン

ガムドン 791, クックジェバックヤンエーピーティー 7-1106 Busan (KR). キム, ダーシク (KIM, Dae Sik) [KR/KR]; 614093 プサングワンヨッシ, プサンジング, プアムドン 464-4 Busan (KR).

(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 3 番 5 号 赤坂アビタシオンビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LAMINATE CONTAINING HYDROGENATED COPOLYMER

(54) 発明の名称: 水添共重合体含有積層体

(57) Abstract: A laminate comprising a base layer, an adhesive layer, and a hydrogenated copolymer composition layer which is bonded to the base layer via the adhesive layer is characterized in that the hydrogenated copolymer composition layer is composed of a hydrogenated copolymer (I) and a rubbery polymer (II) and the hydrogenated copolymer (I) is obtained by hydrogenating a conjugated diene-vinyl aromatic copolymer and has the following features (1)-(4): (1) the content of the vinyl aromatic monomer unit is more than 50 weight% but not more than 90 weight%; (2) the content of the vinyl aromatic block is not more than 40 weight%; (3) the weight-average molecular weight of the copolymer (I) is from 50,000 to 1,000,000; and (4) the hydrogenation ratio of the double bond of the conjugated diene monomer unit is not less than 70%.

(57) 要約: 基材層、接着剤層、及び該接着剤層を介して該基材層に積層及び接着されてなる、水添共重合体組成物層を含んでなる積層体であって、該水添共重合体組成物層が、水添共重合体 (I) 及びゴム状重合体 (II) からなり、該水添共重合体 (I) は、共役ジエン-ビニル芳香族共重合体を水添して得られ、下記の特徴 (1) ~ (4) を有する水添共重合体であることを特徴とする水添共重合体含有積層体。(1) ビニル芳香族単量体単位の含有量が 50 重量% を越え、90 重量% 以下、(2) ビニル芳香族ブロックの含有量が 40 重量% 以下、(3) 共重合体 (I) の重量平均分子量が 5 万 ~ 100 万、そして (4) 共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が 70% 以上。

明 細 書

水添共重合体含有積層体

技術分野

本発明は、水添共重合体含有積層体に関する。更に詳細には、本発明は、繊維質材料からなる基材層、接着剤層、及び該接着剤層を介して該基材層に積層及び接着されてなる、水添共重合体組成物層を含んでなる水添共重合体含有積層体であって、該水添共重合体組成物層が、特定量の水添共重合体（Ⅰ）及び水添共重合体（Ⅰ）を除く特定量のゴム状重合体（ⅠⅠ）を含む水添共重合体組成物からなり、該水添共重合体（Ⅰ）は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体単位からなる共重合体を水添して得られ、場合によってビニル芳香族単量体単位の１部がビニル芳香族重合体ブロックを形成してなる特定の水添共重合体であることを特徴とする水添共重合体含有積層体に関する。本発明の水添共重合体含有積層体は、塩化ビニルと同等もしくはそれ以上の優れた特性〔柔軟性、カレンダー成形性、低温での風合い（低温特性）、耐ブロッキング性（樹脂成形品を積み重ねたり、樹脂フィルムを巻いたりして、そのまま長時間放置した際に、接触面が接着し、簡単にはがれなくなる固着現象（ブロッキング）を防ぐ特性）、耐熱性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等〕

を有するので、塩化ビニルの代替材料として非常に有用であり、例えば、人工皮革、特に家具表皮材、車両用内装材、靴アップー材、鞆用材または建築材料用表皮材として好適に利用できる。

従来技術

従来、装飾シートや人工皮革、特に家具表皮材、車両用内装材、靴アップー材または鞆用材の表皮層には塩化ビニル樹脂が広く使用されてきた。塩化ビニル樹脂は、可塑剤、充填剤などの添加量を調整することにより硬度、力学的物性（例えば破断強度）を広範に設定可能であり、柔軟性、耐磨耗性、耐傷付き性に優れた材料を提供することができる。しかし材料の軽量化や、近年、焼却、分解時の環境に対する負荷が高いとする懸念等から、ポリ塩化ビニル系材料を他の材料で代替する要求が高まってきた。この様な代替材料の候補として、オレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン系ブロック共重合体等を例示することができる。

これらのうち、エチレン- α -オレフィン系共重合体等のオレフィン系樹脂は、その分子構造が非極性であるため表面に印刷、塗装を行うことが困難であるという問題を有していた。また、充填剤を添加する場合、充填可能な割合の上限値が低く、また充填剤の分散性が不十分となる場合があった。

さらに、日本国特開 2 0 0 2 - 9 6 4 2 6 号公報では熱可塑性重合体組成物からなる積層体が開示されている。具体的には、ビニル芳香族モノマーからなるブロックと、イソプレン及び／又はブタジエンからなり、ビニル結合量（3，4－結合及び1，2－結合の合計量）が40モル％以上であるブロックより構成されるスチレン系ブロック共重合体の水添物と、ポリプロピレンとの組成物からなる層を有する積層体が提案されている。上記組成物の層は、柔軟性、耐スクラッチ性、耐磨耗性、成型加工性、その他外観などのバランスに優れているものの、塩化ビニル樹脂を使用した表皮層に比べ、低温下で風合いが硬く、またカレンダー成型加工性や耐磨耗性に関しては不十分であり、満足できるものではなかった。

上記のように、塩化ビニル樹脂の代替材料には解決すべき課題が多く残されており、未だ満足な代替材料が得られていないのが現状であった。

発明の概要

このような状況下、本発明者等は、従来技術の上記問題を解決し、塩化ビニルの代替材料として十分な物性を有する材料を開発すべく鋭意検討を行った。その結果、繊維質材料からなる基材層、接着剤層、及び該接着剤層を介して該基材層に積層及び接着されてなる、水添共重合体組成物層を含んでなる水添共重合体含有積層体であって、該水添共重合体組成

物層が、特定量の水添共重合体（Ⅰ）及び特定量の水添共重合体（Ⅰ）を除くゴム状重合体（ⅠⅠ）を含む水添共重合体組成物からなり、該水添共重合体（Ⅰ）は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体単位からなる共重合体を水添して得られ、場合によってビニル芳香族単量体単位の１部がビニル芳香族重合体ブロックを形成してなる特定の水添共重合体であることを特徴とする水添共重合体含有積層体が、上記問題を解決し、塩化ビニルの代替材料として有利に用いることができることを見出した。この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の目的は、優れたカレンダー成形性を有し、低温での風合い（低温特性）、耐ブロッキング性、耐熱性、柔軟性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等が良好で、ポリ塩化ビニルエラストマー材料に極めて近い感触や風合いを有し、塩化ビニルの代替材料として有利に用いることができる水添共重合体含有積層体を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明の基本的な態様によれば、繊維質材料からなる基材層、

接着剤層、及び

該接着剤層を介して該基材層に積層及び接着されてなる、
水添共重合体組成物層

を含んでなる水添共重合体含有積層体であって、

該水添共重合体組成物層が、水添共重合体（I）10～90
重量部、及び水添共重合体（I）を除くゴム状重合体（II）
90～10重量部からなり、

該水添共重合体（I）及び該ゴム状重合体（II）の合計が
100重量部であり、

該水添共重合体（I）は、共役ジエン単量体単位及びビニル
芳香族単量体単位からなる共重合体を水添して得られ、場
合によってビニル芳香族単量体単位の1部がビニル芳香族重
合体ブロック（A）を形成してなる水添共重合体であって、
下記の特徴（1）～（4）を有する水添共重合体である
ことを特徴とする水添共重合体含有積層体が提供される。

（1）ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合
体（I）の重量に対して50重量％を越え、90重量％以下
であり、

（2）該ビニル芳香族重合体ブロック（A）の含有量が
該水添共重合体（I）の重量に対して40重量％以下であり、

（3）該水添共重合体（I）の重量平均分子量が5万～
100万であり、そして

（4）該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が7

0 % 以上である。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 繊維質材料からなる基材層、
接着剤層、及び

該接着剤層を介して該基材層に積層及び接着されてなる、
水添共重合体組成物層
を含んでなる水添共重合体含有積層体であって、
該水添共重合体組成物層が、水添共重合体（I）10～90
重量部、及び水添共重合体（I）を除くゴム状重合体（II）
90～10重量部からなり、
該水添共重合体（I）及び該ゴム状重合体（II）の合計が
100重量部であり、

該水添共重合体（I）は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体単位からなる共重合体を水添して得られ、場合によってビニル芳香族単量体単位の1部がビニル芳香族重合体ブロック（A）を形成してなる水添共重合体であって、
下記の特徴（1）～（4）を有する水添共重合体であることを特徴とする水添共重合体含有積層体。

（1）ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合体（I）の重量に対して50重量％を越え、90重量％以下

であり、

(2) 該ビニル芳香族重合体ブロック (A) の含有量が該水添共重合体 (I) の重量に対して 40 重量% 以下であり、

(3) 該水添共重合体 (I) の重量平均分子量が 5 万 ~ 100 万であり、そして

(4) 該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が 70 % 以上である。

2. 該水添共重合体 (I) が、ガラス転移温度を -20°C ~ 80°C の範囲に少なくとも 1 つ有し、

該ゴム状重合体 (II) が、下記の (II-1) ~ (II-5) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前項 1 に記載の積層体。

(II-1) ガラス転移温度を -80°C ~ -25°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ有する、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなる非水添ブロック共重合体；

(II-2) ガラス転移温度を -80°C ~ -25°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ有する共役ジエンホモポリマー又はその水素添加物；

(II-3) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなるランダム又はブロック共重合体を水添して得られる水添共重合体であって、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合体の重量に対して 50 重量% 以下であって、

ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有する水添共重合体；

(I I - 4) 重量平均分子量が $2,500 \sim 40,000$ である少なくとも1つのビニル芳香族重合体ブロックと、ビニル結合含有量が40%以上である少なくとも1つのイソプレンホモポリマーブロックとからなるブロック共重合体であって、該少なくとも1つのビニル芳香族ホモポリマーブロック及び該少なくとも1つのイソプレンホモポリマーブロックはどの順序に配列されていてもよく、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該ブロック共重合体の重量に対して50重量%以下であって、重量平均分子量が $20,000 \sim 200,000$ であり、ガラス転移温度を -25°C ～ 20°C の範囲に少なくとも1つ有するブロック共重合体、又はその水素添加物；及び

(I I - 5) ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有する、オレフィン系ゴム状重合体。

但し、各重合体のガラス転移温度はそれぞれ重合体の粘弾性測定チャートにおいて $\tan \delta$ （損失正接）のピークが観察される温度である。

3. 該水添共重合体(I)が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置

換基を少なくとも1つ有することを特徴とする前項1又は2に記載の積層体。

4. 該接着剤層が、

水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性共役ジエン重合体 (i)、及び

反応性組成物 (ii-1) 及び反応性化合物 (ii-2) から選ばれる少なくとも1つの反応性物質 (ii)

を含有し、

該反応性組成物 (ii-1) は、

少なくとも3つの水酸基を有するポリオール10～60重量部、

ジイソシアネート3～30重量部、及び

ジオール0～5重量部

を含んでなる反応性組成物であり、

該反応性組成物 (ii-1) の量は、該変性共役ジエン重合体 (i) 100重量部に対して13～95重量部であって、

該反応性化合物 (ii-2) は、変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基と反応する官能基を少なくとも2つ有する化合物であって、但し該変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基が酸無水物基以外の

場合、反応性化合物 (ii-2) は、該変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基と反応する官能基を少なくとも3つ有し、

該反応性化合物 (ii-2) の量は、該変性共役ジエン重合体 (i) 100重量部に対して0.1～20重量部である、ことを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の積層体。

5. 該接着剤層が、該反応性物質(ii)として組成物(ii-1)を含有し、該接着剤層が下記の工程(1)～(4)を含む方法によって得られることを特徴とする前項4に記載の積層体。

(1) 水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性共役ジエン重合体(i) 100重量部と、少なくとも3つの水酸基を有するポリオール10～60重量部とを混合して混合物を得、

(2) 工程(1)で得られた混合物をジイソシアネート3～30重量部と反応させて反応混合物を得、そして場合によって

(3) 工程(2)で得られた反応混合物を5重量部以下のジオールと反応させて反応混合物を得、

(4) 工程(2)又は(3)で得られた反応混合物を繊維質材料からなる基材上に塗布する。

6. 該纖維質材料が、合成纖維、天然纖維、再生纖維及び多成分纖維からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の積層体。

7. 該水添共重合体組成物層の少なくとも1部が発泡してなることを特徴とする前項1～6のいずれかに記載の積層体。

8. 家具表皮材である前項1～7のいずれかに記載の積層体。

9. 車両用内装材である前項1～7のいずれかに記載の積層体。

10. 靴アップー材である前項1～7のいずれかに記載の積層体。

11. 鞆の部品である前項1～7のいずれかに記載の積層体。

12. 建築材料である前項1～7のいずれかに記載の積層体。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の水添共重合体含有積層体は、纖維質材料からなる基材層、接着剤層、及び該接着剤層を介して該基材層に積層

12

及び接着されてなる水添共重合体組成物層を含んでなる積層体である。

本発明の水添共重合体含有積層体の水添共重合体組成物層は、水添共重合体（I）10～90重量部及びゴム状重合体（II）90～10重量部を含有する。

本発明において、水添共重合体（I）は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体からなる共重合体を水添して得られ、場合によってビニル芳香族単量体単位の1部がビニル芳香族重合体ブロック（A）を形成してなる水添共重合体である。

本発明において、水添共重合体（I）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は50重量%を越え、90重量%以下、好ましくは60重量%を越え、88重量%以下、さらに好ましくは62～86重量%である。ビニル芳香族単量体単位の含有量が本発明で規定する範囲のものを使用することは、耐摩耗性、耐傷付き性等に優れた積層体を得るために必要である。ビニル芳香族単量体単位の含有量が50重量%以下では、耐摩耗性、耐傷付き性が不十分となり、90重量%を越えると柔軟性が不十分となる。尚、本発明において、水添共重合体（I）中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、水素添加前の共重合体中のビニル芳香族単量体単位含有量で把握しても良い。

本発明において、水添共重合体（I）がビニル芳香族重合

体ブロック（A）を有する場合、該ブロック（A）の含有量は、耐摩耗性や耐傷付き性の点で、水添共重合体（I）の重量に対して40重量%以下、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～35重量%である。該ブロック（A）の含有量が40重量%を超えると柔軟性及び耐摩耗性、耐傷付き性が不十分となる。本発明の水添共重合体含有積層体を得る上で、水添共重合体組成物層として耐ブロッキング性に優れた物が好ましい場合、ビニル芳香族単量体単位のブロック率（共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロック（A）の含有量の割合）は10～60%、好ましくは13～50%、更に好ましくは15～40%であることが推奨される。ビニル芳香族重合体ブロック（A）の含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキシドにより酸化分解する方法（I. M. K O L T H O F F, *e t a l.*, J. P o l y m. S c i. 1, 429（1946）に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック重量（重量%）

=（水素添加前の共重合体中のビニル芳香族炭化水素
重合体ブロック重量／水素添加前の共重合体の重量）

× 1 0 0

本発明において、水添共重合体（I）の重量平均分子量は5～100万、好ましくは10～80万、更に好ましくは13～50万である。重量平均分子量が5万未満の場合は機械的強度や耐熱性に劣り、また100万を超える場合は成形加工性に劣るため好ましくない。特に機械的強度と加工性とのバランスを重視する場合、水添共重合体（I）の重量平均分子量は10万を越え50万未満、好ましくは13万～40万、更に好ましくは15万～30万であることが推奨される。本発明において、水添共重合体（I）の分子量分布〔重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）〕は10以下、一般に1.05～8、好ましくは1.1～5であるが、成形加工性を重視する場合1.3～5、好ましくは1.5～5、より好ましくは1.6～4.5、更に好ましくは1.8～4であることが推奨される。

本発明で使用する水添共重合体（I）は共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなる共重合体の水素添加物であり、耐候性や熱安定性の点から、共重合体中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水添率が70%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上である。共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水添率が70%未満では、耐候性や熱安定性が不十分となり長期使用時や成型加工時の劣化による機械強度の

低下が起こる。

尚、水添共重合体（I）におけるビニル芳香族単量体単位に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下にすることが好ましい。

本発明において、水添共重合体（I）は、該水添共重合体（I）に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが観察される温度として表されるガラス転移温度を、好ましくは $-25^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲に少なくとも1つ有する。本発明において、 $-25 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に存在する $\tan \delta$ のピークは、水添共重合体（I）の重合体鎖中における共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体の水添重合体ブロックに起因するピークである。この水添重合体ブロックに起因するピークの存在が $-25^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲に少なくとも1つ存在することは、水添共重合体の耐摩耗性や耐傷付き性と柔軟性とのバランスの点で好ましい。

本発明において、水添共重合体（I）の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できる。水添共重合体（I）がビニル芳香族重合体ブロック（A）を有する場合、特に推奨されるものは、下記の一般式から選ばれる少なくとも一つ

の構造を有する共重合体の水素添加物である。本発明で使用する水添共重合体 (I) は、下記一般式で表される構造を有する共重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。また、水添共重合体 (I) にビニル芳香族化合物重合体が混合されていても良い。

S 、 $(H-S)_n$ 、 $H-(S-H)_n$ 、 $S-(H-S)_n$ 、
 $[(S-H)_n]_m-X$ 、 $[(H-S)_n]_m-X$ 、
 $[(S-H)_n-S]_m-X$ 、 $[(H-S)_n-H]_m-X$ 、
 $(S-H)_n-X-(H)_p$ 、 $(E-S)_n$ 、
 $E-(S-E)_n$ 、 $S-(E-S)_n$ 、 $[(E-S)_n]_m-X$ 、
 $[(S-E)_n-S]_m-X$ 、 $[(E-S)_n-E]_m-X$ 、
 $E-(S-H)_n$ 、 $E-(H-S)_n$ 、 $E-(H-S-H)_n$ 、
 $E-(S-H-S)_n$ 、 $H-E-(S-H)_n$ 、
 $H-E-(H-S)_n$ 、 $H-E-(S-H)_n-S$ 、
 $[(H-S-E)_n]_m-X$ 、 $[H-(S-E)_n]_m-X$ 、
 $[(H-S)_n-E]_m-X$ 、 $[(H-S-H)_n-E]_m-X$ 、
 $[(S-H-S)_n-E]_m-X$ 、 $[(E-S-H)_n]_m-X$ 、
 $[E-(S-H)_n]_m-X$ 、 $[E-(H-S-H)_n]_m-X$ 、
 及び $[E-(S-H-S)_n]_m-X$ 。

(ここで、 H はビニル芳香族重合体ブロックであり、 S は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロック、 E は共役ジエン重合体ブロックである。各ブロックの境

界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。mは2以上の整数、好ましくは2～10の整数であり、n及びpは1以上の整数、好ましくは1～10の整数である。Xはカップリング剤の残基又は多官能開始剤残基、或いは後述する変性剤の残基を示す。一般式において、ランダム共重合体又はランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族単量体単位は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体又は該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族単量体単位が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。またランダム共重合体又はランダム共重合体ブロックSには、ビニル芳香族単量体単位含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。共重合体中にブロックH、ブロックSがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は同一でも、異なってもよい。また、Xに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なってもよい。)

本発明において、ビニル芳香族単量体単位の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置(NMR)等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエン単量体単位に基づくビニル結合含量は赤外分光光度計(例えば、ハンプトン法)を用いて、また水添後の水添共重合体中の共役ジ

エン単量体単位に基づくビニル結合含量は核磁気共鳴装置（NMR）を用いて知ることができる。また、水添共重合体（I）の水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて知ることができる。また、本発明において、水添共重合体（I）の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。水添共重合体（I）の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）である。

本発明において共役ジエン単量体単位を形成するために用いる共役ジエンは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族単量体単位を形成するためにもちいるビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-

ジフェニルエチレン、N，N－ジメチル－p－アミノエチルスチレン、N，N－ジエチル－p－アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn－ブタン、イソブタン、n－ペンタン、n－ヘキサン、n－ヘプタン、n－オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素である。

また、開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等を用いることができる。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。具体的にはn－プロピルリチウム、n－ブチルリチウム、sec－

20

ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、ペンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。更に、米国特許第5,708,092号明細書、英国特許第2,241,239号明細書、米国特許第5,527,753号明細書等の開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエンとビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエンに起因するビニル結合（1,2及び／又は3,4結合）の含有量の調整や共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。

本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエンとビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布比較的広い範囲に調整する場合、連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃～180℃、好ましくは30℃～150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間

以内であり、特に好適には0.1～10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

本発明において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことができる。カップリング剤としては公知のものいずれでも良く、特に限定されない。例えば、カルボン酸エステル類、2価以上の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは2から4の整数を示す）で示されるハロゲン化珪素化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等も使用できる。

本発明において、水添共重合体（I）として重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に官能基含有置換基が結合した変性水添共重合体を使用することができる。官能基含有置換基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、

イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する置換基が挙げられる。、水添共重合体（I）として用いる変性水添共重合体は、共重合体の重合終了時に上記の官能基含有置換基を有する変性剤又はこれらの官能基含有置換基を形成する変性剤を反応させ、その後水素添加反応を行うことにより得られる。変性剤としては、具体的には、日本国特公平4-39495号公報（米国特許第5,115,035号に対応）や日本国特開平2002-201333号公報に記載された変性剤を使用できる。

具体的な変性剤の例としては、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、 ϵ -カプロラクトン、4-メトキシベンゾフェノン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルプロポキシシラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

23

変性共重合体を得る他の方法として、リビング末端を有さない共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した共重合体に変性剤を付加反応させる方法が上げられる。この方法の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添共重合体を得ることもできる。

変性剤は、一般に共重合体の重合に使用した開始剤1当量あたり変性剤の官能基として0.3～3当量、好ましくは0.5～2当量となる添加量で使用するのが適当である。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

上記で得られた共重合体を水素添加することにより、本発明で使用する水添共重合体（I）が得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である（1）Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、（2）Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、（3）Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水

添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、日本国特公昭42-8704号公報、日本国特公昭43-6636号公報、日本国特公昭63-4841号公報、日本国特公平1-37970号公報、日本国特公平1-53851号公報、日本国特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

チタノセン化合物としては、日本国特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

本発明において、水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1から15MPa、好ましくは0.2から10MPa、更に好ましくは0.3から5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

上記のようにして得られた水添共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、水添共重合体を溶液から分離する

ことができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明において用いる水添共重合体（I）には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。これら安定剤の使用量としては、水添共重合体（I）100重量部に対して好ましくは0.05～1.0重量部、更に好ましくは0.1～0.5重量部である。

本発明において、変性水添共重合体として好ましいものは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する置換基が少なくとも1個結合してなる変性水添共重合体である。なお、カルボキシル基や酸無水物基を少なくとも1個有する置換基が少なくとも1個結合してなる変性水添共重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する置換基が少なくとも1個結合してなる変性水添共重合体に、酸無水物基を有する化合物、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサ-

26

1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキシテトラヒドロキシフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物などの二次変性剤を反応させて得る方法が推奨される。

本発明で使用する水添共重合体(I)は、 α , β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物でグラフト変性されていても良い。 α , β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシス-ビシクロ[2, 2, 1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 α , β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添共重合体100重量部当たり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

本発明においては、グラフト変性する場合の反応温度は、好ましくは100~300℃、より好ましくは120~280℃である。グラフト変性する方法の詳細については、例えば、日本国特開昭62-79211号公報を参照できる。

次に、本発明で使用するゴム状重合体(II)について説明する。

本発明において、ゴム状重合体(II)は、水添共重合体

27

(I)を除く、一般的にゴムとして用いられるポリマーである。ゴム状重合体(II)は、水添共重合体含有積層体の耐ブロッキング性及び耐熱性を向上させるために必須の成分である。

本願において、ゴム状重合体(II)は、一般的なゴム状重合体であれば、いかなるものも使用できるが、特に好ましいのは、下記の(II-1)～(II-5)からなる群より選ばれる少なくとも1種のゴム状重合体である。

(II-1) ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有する、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなる非水添ブロック共重合体；

(II-2) ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有する共役ジエンホモポリマー又はその水素添加物；

(II-3) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなるランダム又はブロック共重合体を水添して得られる水添共重合体であって、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合体の重量に対して50重量%以下であって、ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有する水添共重合体；

(II-4) 重量平均分子量が2,500～40,000である少なくとも1つのビニル芳香族ホモポリマーブロックと、ビニル結合含有量が40%以上である少なくとも1つの

イソプレンホモポリマーブロックとからなるブロック共重合体であって、該少なくとも1つのビニル芳香族ホモポリマーブロック及び該少なくとも1つのイソプレンホモポリマーブロックはどの順序に配列されていてもよく、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該ブロック共重合体の重量に対して50重量%以下であって、重量平均分子量が20,000~200,000であり、ガラス転移温度を -25°C ~ 20°C の範囲に少なくとも1つ有するブロック共重合体、又はその水素添加物；及び

(II-5) ガラス転移温度を -80°C ~ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有する、オレフィン系ゴム状重合体。

但し、各重合体のガラス転移温度はそれぞれ重合体の粘弾性測定チャートにおいて $\tan \delta$ （損失正接）のピークが観察される温度である。

ゴム状重合体（II）を用いることにより、水添共重合体含有積層体の耐ブロッキング性及び耐熱性が向上する理由に関しては定かではないが以下のようなことと考えられる。例えば、上記重合体（II-1）、（II-2）、（II-3）及び（II-5）の場合、水添共重合体（I）よりガラス転移温度が低いことにより、上記の効果を発揮するものと考えられる。上記重合体（II-4）は、ガラス転移温度は高いが、ランダム共重合部分を有する水添共重合体（I）とは異なり、ビニル芳香族ホモポリマーブロック及びイソプレンホ

モポリマーブロックのみからなる構造を有することにより、上記重合体（I I - 1）、（I I - 2）、（I I - 3）及び（I I - 5）と同様の効果を発揮するものと考えられる。

本発明において、ゴム状重合体（I I - 1）は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体単位からなる非水添ブロック共重合体であり、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-80^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 未満の範囲に少なくとも1つ存在し、ビニル芳香族単量体単位を主とする重合体ブロックを少なくとも1個、好ましくは2個以上と、共役ジエン単量体単位を主とする重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体である。

上記ゴム状重合体（I I - 1）の重量平均分子量は、3万 \sim 100万、好ましくは5万 \sim 80万、更に好ましくは7 \sim 50万である。分子量が3万未満の場合は機械的強度が劣り、100万を超えると水添共重合体（I）との熔融混練性が劣るため好ましくない。

また、上記ゴム状重合体（I I - 1）のビニル芳香族単量体単位含有量は、柔軟性の点で、5 \sim 70重量%、好ましくは10 \sim 60重量%、更に好ましくは15 \sim 50重量%である。とりわけゴム状重合体（I I - 1）である非水添ブロック共重合体としては、本発明の水添共重合体含有積層体の低温での風合い（低温特性）の点で、該非水添ブロック共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、共役ジエ

ン単量体単位を主とする重合体ブロックに基づく $\tan \delta$ (損失正接) のピークが $-60^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ に存在するブロック共重合体が好ましい。

本発明において、ゴム状重合体 (I I - 1) としての非水添ブロック共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、例えば、下記の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体が挙げられる。該非水添ブロック共重合体は、下記一般式で表される構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

$(A - B)_n$ 、 $A - (B - A)_n$ 、 $B - (A - B)_n$ 、
 $[(B - A)_n]_m - X$ 、 $[(A - B)_n]_m - X$ 、
 $[(B - A)_n - B]_m - X$ 、
 $[(A - B)_n - A]_m - X$ 、
 $[(B - A)_n]_m - X - (A)_p$ 、
 及び

$[(A - B)_n - A]_m - X - (A)_p$

(ここで、Aはビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主とする重合体ブロックである。各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。mは2以上の整数、好ましくは2～10の整数であり、n及びpは1以上の整数、好ましくは1～10の整数である。Xは、上述したカップリング剤の残基又は多官能開始剤残基、或いは後述する変性剤の残基を示す。共重合体中にブロックA、ブロックBがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子

量や組成等の構造は同一でも、異なっても良い。また、Xに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。なお、ビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックとは、ビニル芳香族化合物重合体ブロック又はビニル芳香族化合物含有量が50重量%を超えるビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体ブロックであり、共役ジエンを主とする重合体ブロックとは、共役ジエン重合体ブロック又はビニル芳香族化合物含有量が50重量%以下であるビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体ブロックである。)

本発明において、ゴム状重合体 (I I - 2) は、 $\tan \delta$ (損失正接) のピークが $-80^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 未満の範囲に少なくとも1つ存在する共役ジエンホモポリマー又はその水素添加物である。共役ジエンホモポリマーの例としてはポリブタジエン及びポリイソプレンを挙げることができるが、ポリ (1, 2-ブタジエン) 又はその水素添加物を用いることが特に好ましい。ゴム状重合体 (I I - 2) は、機械的強度や流動性の点で、共役ジエン部分に基づくビニル結合量 (1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量。但し、共役ジエンホモポリマーとしてポリブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量) が15%以上、好ましくは20%以上であることが推奨される。尚、ゴム状重合体 (I I - 2) としてポリ (1, 2-ブタジエン) 又はその水素添加物を用いる場合、ビニル結合量は好ましくは70%以上、更に好ま

3 2

しくは 85% 以上である。

また、ゴム状重合体 (I I - 2) は結晶化度が 5% 以上、好ましくは 10 ~ 40% であることが推奨される。ゴム状重合体 (I I - 2) の分子量は、広い範囲にわたって任意に選択できるが、機械的強度や流動性、外観の点で、固有粘度 $[\eta]$ (トルエン中 30℃ で測定) が好ましくは 0.5 dl/g 以上、更に好ましくは 1.0 ~ 3.0 dl/g となるような分子量であることが推奨される。

ゴム状重合体 (I I - 2) として共役ジエンホモポリマーの水素添加物を用いる場合、ビニル結合含有量が異なるセグメントが 2 個以上結合している直鎖状ブロック重合体構造、或いは分岐状ブロック重合体構造を有する水添共役ジエン重合体を用いても良い。尚、本発明において、ビニル芳香族化合物含有量が 5 重量% 未満のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位との共重合体の水添物は、水添共役ジエンホモポリマーとみなす。

本発明において、ゴム状重合体 (I I - 3) は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体単位とからなるランダム又はブロック共重合体を水添して得られる水添共重合体であって、 $\tan \delta$ (損失正接) のピークが $-80^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 未満の範囲に少なくとも 1 つ存在する水添共重合体である。上記ゴム状重合体 (I I - 3) としての水添共重合体は、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合体の重量に対

33

して50重量%以下、好ましくは50～5重量%、更に好ましくは45～10重量%である。また、ゴム状重合体（II-3）の水添共重合体は、該水添共重合体中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の70%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上が水添されていることが好ましい。

本発明において、ゴム状重合体（II）として水添ブロック共重合体（II-3）を用いる場合、ビニル芳香族単量体単位を主とする重合体ブロックを少なくとも1個、好ましくは2個以上と、共役ジエン単量体単位を主とする重合体ブロックを少なくとも1個有する水添ブロック共重合体であることが好ましい。該水添ブロック共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、例えば、前述のゴム状重合体（II-1）のブロック共重合体と同様の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物が挙げられる。該水添ブロック共重合体は、これらの一般式で表される構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

本発明において、ゴム状重合体（II-4）は、重量平均分子量が2,500～40,000である少なくとも1つのビニル芳香族重合体ブロックと、ビニル結合含有量が40%以上である少なくとも1つのイソプレンホモポリマーブロックとからなるブロック共重合体であって、ビニル芳香族単量

34

体単位の含有量が該ブロック共重合体の重量に対して50重量%以下であって、重量平均分子量が20,000~200,000であり、ガラス転移温度を-25℃~20℃の範囲に少なくとも1つ有するブロック共重合体、又はその水素添加物である。

ゴム状重合体（II-4）において、該ビニル芳香族重合体ブロックの重量平均分子量は、2,500~40,000、より好ましくは2,500~20,000である。該ビニル芳香族重合体ブロックの重量平均分子量が40,000より高い場合、熔融時の流動性が乏しく、該水添共重合体組成物層形成時の成形性が低下してしまう。また、該ビニル芳香族重合体ブロックの重量平均分子量が2,500より低い場合、積層体の耐熱性が乏しくなってしまう。

また、ゴム状重合体（II-4）の重量平均分子量は20,000~200,000、より好ましくは30,000~100,000である。ゴム状重合体（II-4）の重量平均分子量が200,000以上の場合、熔融時の流動性が乏しく、該水添共重合体組成物層形成時の成形性が低下してしまう。また、ゴム状重合体（II-4）の重量平均分子量が20,000以下の場合、耐熱性や機械物性が不十分となるため、ゴム状重合体（II）として使用できなくなる。

ゴム状重合体（II-4）の特に好ましい具体例としては日本国クラレ製「ハイブラー」（スチレン-イソプレネース

チレントリブロック共重合体)が挙げられる。

本発明において、ゴム状重合体 (I I - 5) は、ガラス転移温度を $-80^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ 未満の範囲に少なくとも1つ有する、オレフィン系ゴム状重合体である。該オレフィン系ゴム状重合体は、一般に密度が0.9未満、好ましくは0.85以下の、結晶密度が低い (すなわち硬度が低い) ポリマーである。オレフィン系ゴム状重合体の具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン系モノマー共重合体、エチレン-ブテン-ジエン系モノマー共重合体、ブチルゴム等である。該オレフィン系ゴム状重合体の重量平均分子量は、3万 \sim 100万、好ましくは5万 \sim 80万、更に好ましくは7 \sim 50万である。分子量が3万未満の場合は機械的強度が劣り、100万を超えると水添共重合体 (I) との熔融混練性が劣るため好ましくない。

本発明において、ゴム状重合体 (I I) として、上記ゴム状重合体 (I I - 1) \sim (I I - 5) 以外で好ましいものとしては、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、天然ゴムな

36

どが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。また、これらのゴム状重合体は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。

本発明の水添共重合体含有積層体は、水添共重合体組成物層に水添共重合体（I）及びゴム状重合体（II）以外の熱可塑性樹脂（III）を含むことができる。本発明において、水添共重合体（I）及びゴム状重合体（II）はJIS K 6253に準じて測定した硬度が90以下のポリマーであるのに対し、熱可塑性樹脂（III）としては硬度が90を超えるポリマーを用いる。熱可塑性樹脂（III）を用いることによって硬度、流動性、耐熱性などの調整をすることができる。

熱可塑性樹脂（III）として好ましいのは、オレフィン系樹脂、及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなるブロック共重合の水素添加物であって、ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越す水素添加物（以下、屢々「水添ブロック共重合体樹脂」と称する）からなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂である。

本発明で熱可塑性樹脂（III）として用いることができるオレフィン系樹脂は、密度が0.9以上の、結晶化度が高い（すなわち硬度が高い）ポリマーである。オレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーと

の共重合体、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブチレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレンとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールやグリシジルアルコール等とアクリル酸とのエステルであるアクリル酸エステル類との共重合体、エチレンとメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールやグリシジルアルコール等とメタアクリル酸とのエステルであるメタクリル酸エステル類との共重合体、エチレンーアクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーエチレンーブチレン共重合体、プロピレンーブチレン共重合体、プロピレンーヘキセン共重合体、プロピレンーオクテン共重合体、プロピレンと前記アクリル酸エステル類との共重合体、プロピレンとメタクリル酸エステル類との共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、エチレンーノルボル

ネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂などが挙げられる。これらポリオレフィン系樹脂の中でも、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーエチレンーブチレン共重合体、プロピレンーブチレン共重合体、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル系共重合体、エチレンーアクリル酸エステル系共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル系共重合体が好ましい。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。該オレフィン系樹脂のメルトフローレート（ASTM D 1238に準拠：230℃，2.16Kg荷重）は0.05～200g／10分、好ましくは0.1～150g／10分の範囲にあることが望ましい。該オレフィン系樹脂の重合方法は従来公知の方法いずれでもよく、遷移重合、ラジカル重合、イオン重合等があげられる。また、該オレフィン系樹脂は、官能基を有する変性オレフィン系樹脂であっても良い。

本発明において、熱可塑性樹脂（III）として用いることができる上記水添ブロック共重合体樹脂は、ビニル芳香族単量体単位の含有量が50重量％を超える、好ましくは60～95重量％、更に好ましくは65～90重量％のビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなるブロック共重合体の水素添加物であって、JIS K 6253に準じ

て測定した硬度が90を超えるポリマーである。かかる水添ブロック共重合体樹脂は、耐熱変形性の点で、ビニル芳香族単量体単位のブロック率が60%を超える、好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上であることが推奨される。また、水添ブロック共重合体樹脂における、共役ジエン単量体単位に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。水添ブロック共重合樹脂中の共役ジエン単量体単位に基づく不飽和二重結合の70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上、70%未満、或いは15%以上、65%未満、所望によっては20%以上、60%未満にすることが好ましい。更に、水添ブロック共重合体樹脂としては、該共重合体樹脂に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に存在しないものが好ましい。

該水添ブロック共重合体樹脂の重量平均分子量は、3万～80万、好ましくは5万～50万、更に好ましくは7～30万である。分子量が3万未満の場合は機械的強度が劣り、50万を超えると水添共重合体（I）との熔融混練性が劣るため好ましくない。

本発明において、熱可塑性樹脂（III）として用いられ

る水添ブロック共重合体樹脂の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、例えば、前述のゴム状重合体（I I - 1）のブロック共重合体と同様の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水添添加物が挙げられる。該水添ブロック共重合体樹脂は、これらの一般式で表される構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

また、上記以外の熱可塑性樹脂（I I I）としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合体樹脂、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂（H I P S）、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体樹脂（A B S）、メタクリル酸エステル-ブタジエーン-スチレン共重合体樹脂（M B S）、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50重量%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロ

41

ン-11、ナイロン-12、ナイロン-6ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは50000~500万、更に好ましくは1万~100万である。

本発明の水添共重合体含有積層体の水添共重合体組成物層は水添共重合体(I)、ゴム状重合体(II)、及び熱可塑性樹脂(III)から構成されることが好ましい。該水添共重合体組成物層は、水添共重合体(I)が10~90重量部、好ましくは15~85重量部、更に好ましくは20~80重量部、ゴム状重合体(II)が90~10重量部、好ましくは85~15重量部、更に好ましくは80~20重量部であり、該水添共重合体(I)及び該ゴム状重合体(II)の合計が100重量部である。熱可塑性樹脂(III)を使用する場合、熱可塑性樹脂(III)が水添共重合体(I)とゴム状重合体(II)の合計量100重量部に対して5~15

0重量部、好ましくは10～100重量部、更に好ましくは10～80重量部である。各成分の配合量は、本発明が目的とする特性を有する水添共重合体含有積層体を得る上で重要である。また、かかる配合組成からなる水添共重合体組成物層は、カレンダー成形においてロールバンク性が良好で優れたカレンダー成形性を有する。尚、ここで「ロールバンク性」とは、カレンダー成形を行う際にロール間に供給された熔融材料がロール間にバンク（bank）される（蓄えられる）性質であり、ロールバンク性が優れることにより、得られるシートの厚みの変動を抑えることができる。

本発明においては、水添共重合体組成物層の硬さや剛性の改良、難燃性の付与等を目的として、充填剤及び／又は難燃剤を使用することができる。充填材及び難燃剤は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられる物であれば特に制限はない。

充填剤としては例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、酸化チタン、アルミナ、カオリンクレー、ケイ酸、ケイ酸カルシウム、石英、マイカ、タルク、クレーなどを例示することができる。これらは単独または複数を組み合わせて使用することが可能である。

難燃剤としては、臭素化合物が主なハロゲン系、芳香族化合物が主なリン系、金属水酸化物が主な無機系等の難燃剤が

あげられるが、近年環境問題等により無機難燃剤が主流となっており好ましい。

無機難燃剤としては例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硼酸亜鉛、硼酸バリウム等の金属酸化物、その他炭酸カルシウム、クレー、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等、主に含水金属化合物等を例示することができる。本発明においては、上記難燃剤のうち、難燃性向上の点から水酸化マグネシウム等の金属水酸化物が好ましい。なお、上記難燃剤の中には、それ自身の難燃性発現効果は低いが、他の難燃剤と併用することで相乗的により優れた効果を発揮する、いわゆる難燃助剤も含まれる。充填剤、難燃剤は、シランカップリング剤等の表面処理剤であらかじめ表面処理を行ったタイプを使用することもできる。

充填剤及び／又は難燃剤の添加量は、水添共重合体組成物層を構成する成分（I）及び（II）の合計量（成分（III）を用いる場合には、成分（I）～（III）の合計量）100重量部に対して0.5～300重量部、好ましくは1～200重量部、更に好ましくは5～180重量部である。配合量が300重量％を越えると得られた水添共重合体組成物層の加工性、機械的強度等が低下し好ましくない。

また、これらの充填剤、難燃剤は必要に応じ2種以上を併用しても良い。併用する場合はその組み合わせは特に限定さ

れる物ではなく、異なる充填剤成分や、異なる難燃剤成分の併用でも、あるいは充填剤と難燃剤の併用でもかまわない。

本発明において、上記水添共重合体組成物層の形成時には、加工性を改良するために、軟化剤を配合しても良い。軟化剤には鉱物油や、液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いる、ナフテン系及び／又はパラフィン系のプロセスオイル又はエクステンダーオイルが好ましい。鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素の50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環の炭素数が30～45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。合成軟化剤を用いてもよく、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能である。軟化剤の配合量は、該水添共重合体組成物層を構成する成分（I）及び（II）の合計量（成分（II）を用いる場合には、成分（I）～（III）の合計量）100重量部に対して0～100重量部、好ましくは10～90重量部、更に好ましくは20～90重量部である。

また、本発明において、水添共重合体組成物層には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、顔料や着色剤、

滑剤、離型剤、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明の水添共重合体組成物層は、必要に応じて、架橋することができる。架橋の方法は、過酸化物、イオウ等の架橋剤及び必要に応じて共架橋剤等の添加による化学的方法、放射線架橋等を例示することができる。架橋プロセスとしては、静的な方法、動的加硫法等を例示することができる。

架橋剤としては、有機過酸化物、硫黄、フェノール系、イソシアネート系、チウラム系、モルフォリンジスルフィド等を挙げることができ、これらはステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛等の架橋助剤、共架橋剤、加硫促進剤等を併用することができる。有機過酸化物架橋剤としては、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアリルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ケトンパーオキシド等を例示することができる。有機過酸化物架橋剤の使用に際して、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。また、また硫黄系架橋剤による架橋（加硫）に際して、加硫促進剤として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒドーアミン系、アルデヒドーアンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系加硫促進剤などが必要に応じて使用さ

46

れる。架橋剤の使用量は、通常は、水添共重合体組成物層を構成する成分（I）及び（II）の合計量（成分（III）を用いる場合には、成分（I）～（III）の合計量）100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～1.5重量部の割合で用いられる。また電子線、放射線等による物理的架橋法も使用可能である。

本発明の水添共重合体含有積層体は、水添共重合体組成物層が、上記成分（I）、（II）及び場合によって成分（III）で構成されるシート又はフィルムであることが好ましい。このようなシート又はフィルムの製造方法は、カレンダー成形、押出成形、キャスト成形等によりシート化又はフィルム化する方法、あるいはこれらの手段でシート化されたシートと、別途シート化されたシートあるいは基布等とをラミネートする方法等、従来より行われている方法がそのまま採用できる。尚、本発明において、厚さが100 μ mを超えるもの、好ましくは100 μ mを超え、1cm以下のものをシートと呼び、厚さが100 μ m以下、好ましくは10～100 μ mのものをフィルムとする。

本発明において、水添共重合体組成物層としてのシート又はフィルムは、必要に応じて外観特性向上、耐摩耗性、耐候性、耐傷つき性等の更なる向上等を目的として、その表面に印刷、塗装、シボ等の加飾等を行い、装飾シート又はフィルムとして利用することができる。

本発明において、水添共重合体組成物層としてのシート又はフィルム、或いは装飾シート又はフィルムは、オレフィン系モノマーのみからなる樹脂に比べ、本来優れた印刷性、塗装性を有するが、更に印刷性、塗装性等を向上させる目的で表面処理を行うことが可能である。表面処理の方法としては、特に制限は無く、物理的方法、化学的方法等の表面処理が可能であり、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、火炎処理、酸・アルカリ処理等を挙げることができる。これらのうち、コロナ放電処理が実施の容易さ、コスト、連続処理が可能等の点から好ましい。

また、本発明の水添共重合体含有積層体は、水添共重合体組成物層の少なくとも1部が発泡していても良い。具体的には、例えば、水添共重合体組成物層として、上記シート又はフィルムで発泡体構造を有するものと有さないものとを組み合わせ使用することができる。また、発泡体構造を有するシート又はフィルムを単独で使用することもできる。発泡体構造を有するシートまたはフィルムを水添共重合体組成物層として使用する場合、発泡体構造を形成させるのに適用可能な方法は、化学的方法、物理的方法等があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。発泡体構造を形成させることにより、軽量化、柔軟性向上、意匠性向上等を図ることができる。無機系発泡剤として

は、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム、金属粉等を例示することができる。

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N' - ジニトロソ - N, N' - ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルヒドラジド、p, p' - オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルセミカルバジド等を例示することができる。

物理的発泡剤としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気等のガス、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素化炭化水素等を例示することができる。これらの発泡剤は組み合わせて使用してもよい。発泡剤の配合量は、通常は、水添共重合体組成物層を構成する成分 (I) ~ (III) の合計量 100 重量部に対して、一般に 0.1 ~ 8 重量部、好ましくは 0.3 ~ 6 重量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 重量部である。

次に、本発明の水添共重合体含有積層体の接着剤層について説明する。

本発明において、接着剤層は、水添共重合体組成物層を基材層に積層及び接着させるために必要である。

本発明において、接着剤層は特に制限されるものではないが、水添共重合体組成物層と基材層との接着性を高める観点から、好ましくは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性共役ジエン重合体 (i)、及び

反応性組成物 (ii-1) 及び反応性化合物 (ii-2) から選ばれる少なくとも1つの反応性物質 (ii) を含有する接着剤層である。

該反応性組成物 (ii-1) は、

少なくとも3つの水酸基を有するポリオール10～60重量部、

ジイソシアネート3～30重量部、及び

ジオール0～5重量部

を含んでなる反応性組成物であり、

該反応性組成物 (ii-1) の量は、該変性共役ジエン重合体 (i) 100重量部に対して13～95重量部であって、

該反応性化合物 (ii-2) は、変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基と反応する官能基を少なく

とも2つ有する化合物であって、但し該変性共役ジエン重合体(i)に結合している該置換基の官能基が酸無水物基以外の場合、反応性化合物(ii-2)は、該変性共役ジエン重合体(i)に結合している該置換基の官能基と反応する官能基を少なくとも3つ有し、

該反応性化合物(ii-2)の量は、該変性共役ジエン重合体(i)100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましい。

本発明において、上記変性共役ジエン重合体(i)は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性重合体である。

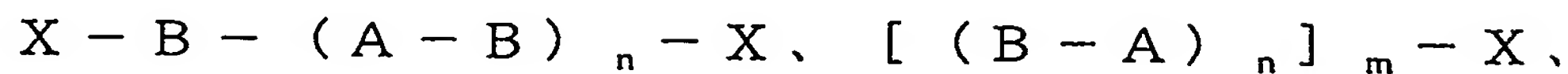
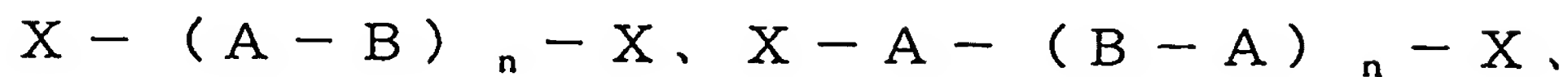
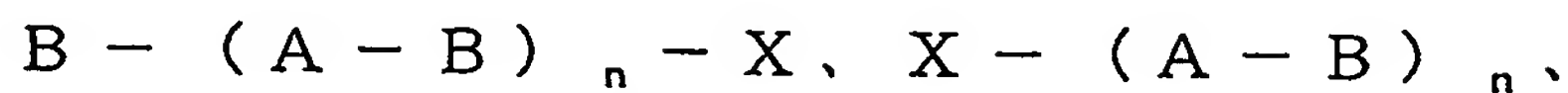
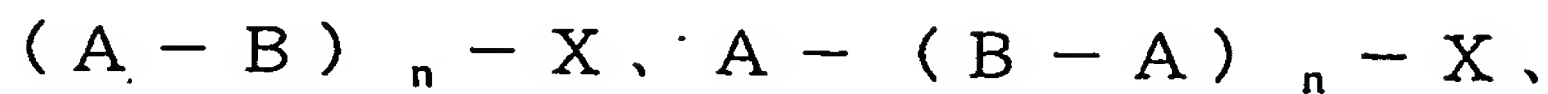
変性共役ジエン重合体(i)としては、変性共役ジエンホモポリマー及び、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなる変性共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。また、変性共役ジエン重合体(i)は水添されていてもよい。

変性共役ジエン重合体(i)として共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位からなる変性共重合体を用いる場合、該変性共重合体のビニル芳香族単量体単位含有量は、一般に5~95重量%、好ましくは10~90重量%、更に好ましくは15~85重量%である。柔軟性の良好な接着剤層を得

る際、ビニル芳香族単量体単位含有量が50重量%を超え、95重量%以下、好ましくは60重量%を超え、90重量%以下の場合には、該変性共重合体共中の全ビニル芳香族単量体単位含有量に対するビニル芳香族単量体単位重合体ブロックの割合（以下、屢々「ビニル芳香族単量体単位のブロック率」と称する）が60重量%未満、好ましくは50重量%未満、更に好ましくは40重量%以下であるであることが好ましい。ビニル芳香族単量体単位含有量が5～50重量%、好ましくは10～45重量%の場合には、ビニル芳香族単量体単位のブロック率の制約はないが、90重量%未満、好ましくは80重量%未満、更に好ましくは60重量%未満であるであることが好ましい。尚、本発明において、該変性共重合体のビニル芳香族単量体単位含有量が5重量%未満の場合は、該変性共重合体を実質的に変性共役ジエンホモポリマーとみなす。また、本発明において、変性共役ジエン重合体（i）のビニル芳香族単量体単位含有量は、変性前の重合体、或いは水素添加前の重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

本発明においては、変性共役ジエン重合体（i）として、有機リチウム化合物を重合触媒として公知の方法で得られる重合体のリビング末端に後述する変性剤を付加反応することにより得られる変性重合体又はその水添物を使用することができる。かかる方法で得られる水添反応前の変性重合体は、例

えば下記一般式で表されるような構造を有する。



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素重合体ブロックであり、Bは共役ジエン重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体、或いは共役ジエン重合体ブロック又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックである。共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体中には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。mは2以上の整数、好ましくは2～11の整数である。Xは、後述する官能基を有する原子団が結合している変性剤の残基を示す。Xを後述するメタレーション反応で付加させる場合は、A及び／又はBの側鎖に結合している。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、

異なっているとしても良い。)

本発明において、変性共役ジエン重合体(i)は上記一般式で表される重合体の任意の混合物でもよい。

本発明において、変性共役ジエン重合体(i)中の共役ジエン部分の1,2-ビニル結合量(1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量。但し、共役ジエンとしてポリブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量)は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができる。変性共役ジエン重合体(i)の1,2-ビニル結合量は好ましくは5~90%、より好ましくは10~80%である。

本発明において、変性共役ジエン重合体(i)の水添物は、前述の水添共重合体(I)として用いることができる変性水添共重合体と同様の方法で製造することができる。

前述したように、本発明において、変性共役ジエン重合体(i)は水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性重合体である。

かかる官能基を有する置換基を有する変性重合体を得る方法は、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に前記の官能基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性重合体を生成する官能基を有する変性剤、あるいは該官能基を公知の方法で保護した

置換基が結合している変性剤を付加反応させる方法により得ることができる。

他の方法としては、重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した重合体に上記の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、後述する変性剤を反応させてもよい。

本発明において、変性共役ジエン重合体（i）を得るための変性剤は、前述の水添共重合体（I）として用いることができる変性水添共重合体を得るために用いる変性剤と同様のものを使用することができ、変性方法も同様の方法が適用できる。

上記変性共役ジエン重合体（i）の水添物は、上記方法で得られた変性重合体を水素添加することにより得られ、前述の水添共重合体（I）として使用できる変性水添共重合体と同様の水添方法が適用できる。

変性共役ジエン重合体（i）として水添物を使用する場合、変性共役ジエン重合体（i）において、共役ジエン単量体単位に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。変性共役ジエン重合体（i）中の共役ジエン単量体単位に基づく不飽和二重結合の70%を超える、好ましくは75%以上、更に好ましくは

85%以上、特に好ましくは90%以上が水添されていても良い。水素添加率が70%を超える場合、特に耐熱劣化性や耐候性の良好な接着剤層が得られる。また、変性共役ジエン重合体(i)は一部のみが水添されていても良い。ここで、「一部のみが水添」されているとは、変性共役ジエン重合体(i)が水添物と非水添物の混合物であることを意味する。一部のみを水添する場合には、水添率が10~70%、或いは15~65%特に好ましくは20~60%にすることが好ましい。一部のみを水添することにより、未水添品の諸特性(低温風合い、流動性など)を維持しながら耐熱劣化性の良好な接着剤層を得ることができる。尚、変性共役ジエン重合体(i)中のビニル芳香族単量体単位に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。

本発明において、変性共役ジエン重合体(i)の重量平均分子量は、接着強度等の点から3万以上、接着剤層を形成する溶液の粘度及びその溶液の塗布性能の点から150万以下であることが好ましく、より好ましくは4万~100万、更に好ましくは5万~80万である。

本発明においては、変性共役ジエン重合体(i)として、共役ジエン重合体又はその水添物に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミ

ド化物、イミド化物を共役ジエン重合体又はその水添物 100 重量部当たり、一般に 0.01 ~ 20 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.0 重量部グラフト変性した変性重合体等を使用することができる。グラフト変性剤及びグラフト変性方法は前述の水添共重合体 (I) として用いることができる変性水添共重合体と同様の方法が適用できる。

さらに、本発明においては、変性共役ジエン重合体 (i) として、上記変性共役ジエン重合体の官能基と反応性を有する 2 次変性剤を反応させた 2 次変性重合体を使用することができる。2 次変性剤は、好ましくはカルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 2 個有する 2 次変性剤である。但し官能基が酸無水物基の場合、酸無水物基が 1 個の 2 次変性剤であっても良い。変性重合体等に 2 次変性剤を反応させる場合、変性重合体等に結合されている官能基 1 当量あたり、2 次変性剤が 0.3 ~ 10 モル、好ましくは 0.4 ~ 5 モル、更に好ましくは 0.5 ~ 4 モルであることが推奨される。変性重合体等と 2 次変性剤を反応させる方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、熔融混練方法や各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法などが挙げられる。

2 次変性剤として具体的なものは、カルボキシル基を有する変性剤としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジ

ピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。

酸無水物基を有する2次変性剤としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,4,5-ペンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキシテトラヒドロキシフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

イソシアネート基を有する2次変性剤としてはトルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナート等が挙げられる。

エポキシ基を有する2次変性剤としてはテトラグリジール-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシール-m-キシレンジアミン、ジグリシールアニリン、エチレングリコールジグリシール、プロピレングリコールジグリシール、テレフタル酸ジグリシールエステルアクリレート等の他、変性共役ジエン重合体(i)を得るために使用される変性剤として記載されているエポキシ化合物などが挙げられ

る。

シラノール基を有する2次変性剤としては変性共役ジエン重合体(i)を得るために使用される変性剤として記載されているアルコキシシラン化合物の加水分解物等が挙げられる。

アルコキシシラン基を有する2次変性剤としてはビスー(3-トリエトキシシリルプロピル)ーテトラスルファン、ビスー(3-トリエトキシシリルプロピル)ージスルファン、エトキシシロキサンオリゴマー等の他、変性共役ジエン重合体(i)を得るために使用される変性剤として記載されているシラン化合物などが挙げられる。

次に、上記反応性物質(ii)について説明する。

本発明において、反応性物質(ii)は、反応性組成物(ii-1)及び反応性化合物(ii-2)からなる群より選ばれる少なくとも1つである。以下、反応性組成物(ii-1)について説明する。

本発明において、反応性組成物(ii-1)は、少なくとも3つの水酸基を有するポリオール10～60重量部、ジイソシアネート3～30重量部、及びジオール0～5重量部を含んでなる反応性組成物である。

反応性組成物(ii-1)に含まれる少なくとも3つの水酸基を有するポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブチレンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイ

ソブレンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、水添ポリイソブレンポリオール、ポリアクリレートポリオール、ヒマシ油及びその誘導体等が挙げられる。前記ポリエーテルポリオールは、活性水素2個以上を有する低分子活性水素化合物の1種または2種以上の存在下にプロピレンオキサイド及び／又はエチレンオキサイドを開環重合させて得られる単独重合体のポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオールあるいはランダムまたはブロック共重合体のポリオキシエチレン-プロピレンポリオール、ビスフェノールA及び／又はビスフェノールFのプロピレンオキサイド及び／又はエチレンオキサイド付加物、更にテトラヒドロフランの開環重合によって得られるポリオキシテトラメチレングリコール等である。

上記低分子活性水素化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等のトリオール類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアミン類がある。

上記ポリエステルポリオールは、通常、多塩基酸と多価アルコールとの反応あるいは多価アルコールにε-カプロラク

トン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等を開環重合して製造され、末端にヒドロキシ基を有する。その多塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸、アイコサン二酸、ダイマー酸、パラオキシ安息香酸、無水トリメリット酸、マレイン酸等が挙げられる。多価アルコールとしては、上記のジオール類、トリオール類のほか、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ビスフェノールA及び／又はビスフェノールFのプロピレンオキサイド及び／又はエチレンオキサイド付加物、ノナンジオール、メチルオクタジオール等が挙げられる。

特に好ましいポリオールは、2個のヒドロキシ基を有する化合物を重合して得られるポリエーテルポリオールであり、具体的にはポリテトラメチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールである。

本発明において、反応性組成物(ii-1)に含まれるポリオールの好ましい分子量は、接着性の点で200～10000、更に好ましくは300～8000、特に好ましくは50

0 ～ 6 0 0 0 である。ポリオールの使用量は、変性共役ジエン重合体 (i) 1 0 0 重量部に対して、1 0 ～ 6 0 重量部、好ましくは 1 5 ～ 5 0 重量部、更に好ましくは 2 0 ～ 4 0 重量部である。

本発明で使用する反応性組成物 (ii-1) に含まれるジイソシアネートとしては、(水添)トリレンジイソシアネート、(水添)ジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4-ジシクロヘキシルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、(水添)キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4-ジシクロヘキシルジイソシアネートが好ましく、4, 4-ジシクロヘキシルジイソシアネートが特に好ましい。

ジイソシアネートの使用量は、変性共役ジエン重合体 (i) 1 0 0 重量部に対して、3 ～ 3 0 重量部、好ましくは 4 ～ 2 4 重量部、更に好ましくは 5 ～ 1 8 重量部である。

本発明において、反応性組成物 (ii-1) に含まれるジイソシアネートは、ポリオール 1 モルに対して 1 モル以上、好ましくは 1 モルを超える量で使用して、末端がイソシアネー

ト基であるプレポリマーを形成させることが好ましい。ジイソシアネートの好ましい使用量は、ポリオール1モルに対して1.1～3.0モル、更に好ましくは1.3～2.2モルであることが推奨される。

本発明で使用する反応性組成物（ii-1）に含まれるジオールとしては、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、水酸基を2個有するポリブタジエンオリゴマーまたはその水添物、水酸基を2個有するポリイソプレンオリゴマーまたはその水添物、水酸基を2個有するポリエチレンオリゴマー、水酸基を2個有するポリプロピレンオリゴマー、ポリエチレンオキサイドオリゴマー、ポリプロピレンオキサイドオリゴマー、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合オリゴマーなどが挙げられる。特に好ましいジオールは、1,4-ブタンジオールである。

本発明において、反応性組成物（ii-1）に含まれるジオールの分子量は一般に40以上、10000未満、好ましくは50以上、5000未満、更に好ましくは60以上、10000未満である。これらは2種またはそれ以上の混合物も使用することができる。上記ジオールの使用量は、変性共役ジエン重合体（i）100重量部に対して、0～5重量部、好ましくは0.2～5重量部、更に好ましくは0.4～3重量部、とりわけ好ましくは0.6～2.0重量部である。

本発明において、接着剤層は、変性共役ジエン重合体 (i) 及び反応性組成物 (ii-1) に加えて変性共役ジエン重合体 (i) に結合している置換基の官能基と反応する官能基を少なくとも2つ有する反応性化合物 (ii-2) を含有していてもよい。反応性化合物 (ii-2) の効果により、さらに接着性に優れた接着剤層が得られる。

また、本発明においては、変性共役ジエン重合体 (i) と反応性化合物 (ii-2) のみを組み合わせることによっても、接着性に優れた接着剤層が得られる。

反応性化合物 (ii-2) は、イソシアネート基、カルボキシ基、酸無水物基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも2つ（但し、変性共役ジエン重合体 (i) に結合している置換基の官能基が酸無水物基以外の場合少なくとも3つ）有する化合物が好ましく、変性共役ジエン重合体 (i) に結合している置換基の官能基の種類に応じて反応性を考慮して選定できる。

イソシアネート基を少なくとも3個有する化合物としては、多価イソシアネートのポリイソシアネート化合物およびこれらポリイソシアネート化合物の三量体、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーなどが挙げられ、具体例としてトリス (p-イソシアネートフェニル) チオフォスフェ

ート、トリクロロイソシアヌリック酸、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等が挙げられる。

カルボキシル基を少なくとも3個有する化合物としては、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等が挙げられる。酸無水物基を少なくとも2個有する化合物としては、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキシテトラヒドロキシフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

水酸基を少なくとも3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

エポキシ基を少なくとも3個有する化合物としては、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

アミノ基を少なくとも3個有する化合物としては、メラミン、トリアミノピリジン、トリアミノリン酸エステル、1,3,6-トリアミノメチルヘキサン、1,2,4-トリアミノベンゼン等が挙げられる。

シラノール基又はアルコキシシラン基を少なくとも3個有

する化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルメトキシシラン、メチルエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

これらの成分の中でも、特にトリス（*p*-イソシアネートフェニル）チオフォスフェート、トリクロロイソシアヌリック酸が好ましい。

反応性化合物（ii-2）の使用量は、変性共役ジエン重合体（i）100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部、更に好ましくは2～8重量部である。

本発明において、接着剤層は、後述するように、上記成分（i）と（ii）を反応させて得られる反応混合物（以下、屢々「接着剤層形成用混合物」と称す）を基材層上に塗布して形成する。

本発明においては、接着剤層形成用混合物を溶解する溶媒、或いは接着剤層形成用混合物を懸濁・分散する溶媒として希釈剤を用いることができる。希釈剤の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化

水素などの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の鎖状・環状エーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、ジクロクジメチルメタン等のハロゲン系溶媒などが使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。本発明においては、接着剤層を溶解させる溶媒が好ましい。これらの希釈剤の使用量は、変性共役ジエン重合体(i) 100重量部に対して、100～2000重量部、好ましくは200～1500重量部、更に好ましくは300～1000重量部である。本発明においては、本発明の接着剤層を溶解させた溶液の粘度が、100～10000cps、好ましくは200～5000cps、更に好ましくは300～3000cpsとなるように希釈剤を使用することが被着体への塗布特性の点で推奨される。

また、接着剤層を製造する際、必要により反応を促進させるため、通常のウレタン反応において使用される触媒〔錫系触媒（ジブチル錫ジラウリレート、ジオクチル錫ジラウリレート、オクチル酸錫等）、アミン触媒（トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン等）、チタン系触媒（テトラブチルチタネート等）などを使用してもよい。

次に、本発明の水添共重合体含有積層体の接着剤層の好ましい製造方法である、下記の工程（1）～（4）を含む方法について説明する。

67

まず、工程（１）として、変性共役ジエン重合体（i）１００重量部と少なくとも３つの水酸基を有するポリオール１０～６０重量部とを希釈剤に溶解し、その溶液を攪拌して混合物を得る。変性共役ジエン重合体（i）と少なくとも３つの水酸基を有するポリオールを溶解させた溶液中の変性共役ジエン重合体（i）の濃度は２～３５重量％、好ましくは４～３０重量％、更に好ましくは６～２５重量％であり、反応温度は、３０～１４０℃、好ましくは４０～１２０℃、更に好ましくは６０～１００℃である。

次に工程（２）で、上記工程（１）で得られた混合物を攪拌しながらジイソシアネート３～３０重量部を添加して反応させ、反応溶液を得る。ジイソシアネートを反応させる時間は、０．１～５時間、好ましくは０．３～４時間、更に好ましくは０．５～３時間である。

上記工程（２）の後、場合により、工程（３）として、上記工程（２）で得られた反応溶液に５重量部以下のジオールを添加して反応させる。上記工程（３）において、必要に応じて希釈剤を添加して、得られる接着剤層用溶液の粘度が上記で述べた好ましい範囲になるように調整しても良い。ジオールを反応させる反応温度は、３０～１４０℃、好ましくは４０～１２０℃、更に好ましくは６０～１００℃であり、反応時間は、０．１～５時間、好ましくは０．３～４時間、更に好ましくは０．５～３時間であることが好ましい。

本発明においては、必要により、上記工程（２）又は（３）で得られた反応溶液に反応性化合物（ii-2）を配合することができる。反応性化合物（ii-2）を配合する条件は特に制限されないが、接着剤層用溶液として被着体に塗布する際の粘度が過度に高くなるのを避けるため、50℃以下、好ましくは室温以下の温度で配合することが好ましい。

本発明の水添共重合体含有積層体の接着剤層には、多官能性ビニルモノマーを変性共役ジエン重合体（i）100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部、更に好ましくは0.1～10重量部、及び有機過酸化物を変性共役ジエン重合体（i）100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.1～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部配合することにより更に接着強度を向上させることができる。

上記多官能性ビニルモノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ブチレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メタルアクリレート等の多官能性アクリレートモノマー、ブチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート、メタルメタクリレート等の多官能性メタク

リレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。

上記有機過酸化物は特に制限されるものではなく、公知のものが利用できるが、その具体例としては、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*(tert-ブチルペルオキシ)*ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*(tert-ブチルペルオキシ)*ヘキシネン-3,1,3-ビス-*(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)*ベンゼン、1,1-ビス-*(tert-ブチルペルオキシ)*-3,3,5-トリメチルシク-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス-*(tert-ブチルペルオキシ)*バレレート、ジ-*tert-ブチルパーオキシ*ドなどが挙げられる。

本発明の水添共重合体含有積層体の接着剤層には、必要により、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン-フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂、公知のナフテン系、パラフィン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルなどの軟化剤を添加することができる。その他、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤等を添加することができ、具体的には、「ゴム・プラスチック配合薬品」（日本国ラバーダイジェスト社編、2003年）に記載された各種添加剤が使用できる。

工程（4）において、上記工程（2）又は（3）で得られ

た接着剤層形成用反応混合物を繊維質材料からなる基材上に塗布する。接着剤層形成用反応混合物を基材上に塗布する方法は、特に制限されないが、具体的にはロールコーティングのような方法が挙げられる。

次に、本発明の水添共重合体含有積層体の基材層について説明する。

本発明の水添共重合体含有積層体の基材層として好ましいのは、合成繊維、天然繊維、再生繊維、多成分繊維から選ばれる少なくとも1種の繊維から構成される基布である。

上記基布の具体例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維、綿、絹、羊毛、麻等の天然繊維、レーヨン、スフ、アセテート等の再生繊維等の単独もしくは混紡繊維、あるいは、海島方構造から少なくとも一成分を溶解除去したり、鞘芯方もしくは交互配列による密柑型構造の二成分繊維を分割したりすることにより極細繊維化された多成分繊維等からなる織物、不織布などが挙げられ、必要に応じて起毛処理された織布、編布、不織布等が使用できる。

以下、本発明の水添共重合体含有積層体の製造方法について説明する。

本発明の水添共重合体含有積層体の製造方法は特に限定されるものではない。例えば、水添共重合体組成物層は、上記成分（I）、（II）及び場合によって成分（III）を、

単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー、ロールなどの混練機を用いて120～150℃で混練することにより、組成物を調整し、得られた組成物を、Tダイ押出機、カレンダー成型機などで160～210℃の温度範囲でシート又はフィルムにすることにより形成することができる。また、接着剤層は、上記の接着剤層形成用反応混合物をトルエンやTHFなどの有機溶剤に溶解するか、水系エマルジョンに調整するなど液状にして、基布からなる基材層にあらかじめ塗布して乾燥することができる。このようにして得られた水添共重合体組成物層と、接着剤層を塗布した基材層を重ね合わせて熱風乾燥機や熱ロールなどで、150～200℃で加熱処理して張り合わせるることにより本発明の水添共重合体含有積層体を製造することができる。

このようにして得られた本発明の水添共重合体含有積層体は、塩化ビニルと同等もしくはそれ以上の優れた特性（柔軟性、カレンダー成形性、低温での風合い（低温特性）、耐ブロッキング性、耐熱性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等）を有するので、塩化ビニルの代替材料として非常に有用である。従って、本発明の水添共重合体含有積層体は人工皮革として好適に用いられる。具体的には椅子やソファなどの表皮など家具表皮材、車両の座席、ドア、ハンドル、トリムなどの表皮材、スポーツシューズやカジュアルシューズなど従来ポリウレタン系の人工皮革が使用されていた靴アッパー材、

72

ハンドバッグ、ビジネスバッグの表皮材やスポーツバッグ、リュックサックの裏地材など鞆用材、建造物内部の壁や天井の装飾材など建築材料、さらに手帳、名刺入れ、財布等の表皮材として好適に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、参考実施例、参考比較例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

尚、以下の参考実施例、参考比較例、実施例及び比較例において、各重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

1. 重合体の特性及び物性

(1) スチレン含有量

紫外分光光度計（日本国島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

(2) ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法で測定した。

(3) ビニル結含量及び水添率

核磁気共鳴装置（ドイツ国BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

(4) 分子量及び分子量分布

GPC（米国ウォーターズ社製）で測定し、溶媒にはテト

ラヒドロフランを用い、測定条件は、温度 35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。また、分子量分布は、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w / M_n ）である。

（5）変性率

シリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、ポリスチレン系ゲル（日本国昭和電工製、Shodex）の GPC と、シリカ系カラム GPC（米国デュポン社製 Zorbax）の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。試料は、変性後の共重合体を用いた。

（6） $\tan \delta$ （損失正接）のピーク温度

粘弾性測定解析装置（日本国（株）レオロジ社製、型式 DVE-V4 を使用）を用い、粘弾性スペクトルを測定して求めた。測定周波数は、10 Hz である。

参考実施例及び参考比較例においては以下の方法得られた

水添共重合体（I）を用いた。

2. 水添共重合体（I）の製造

（1）水添触媒の調製

水添反応に用いた水添触媒 I は、下記の方法で調製した。

（水添触媒 I）

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させ、水添触媒 I を得た。

（水添触媒 I I）

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）チタニウムジ-（p-トリル）40 ミリモルと分子量が約 1,000 の 1,2-ポリブタジエン（1,2-ビニル結合量約 85%）150 グラムを溶解した後、n-ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに n-ブタノール 40 ミリモルを添加攪拌して水添触媒 I I を得、室温で保存した。

(2) 水添共重合体 (I) の調製

(水添共重合体 (I) - 1)

内容積が10リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を2基使用し、まず非水添共重合体の連続重合を以下の方法で行った。

ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を4.51リットル/h r、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を5.97リットル/h r、モノマー（ブタジエンとスチレン合計）100重量部に対するn-ブチルリチウムの量が0.077重量部となるような濃度に調整したn-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を2.0リットル/h rで1基目の反応器の底部にそれぞれ供給し、更にN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンの量がn-ブチルリチウム1モルに対して0.44モルとなる供給速度でN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液を供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約88℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は約45分であり、ブタジエンの転化率は、ほぼ100%、スチレンの転化率は99%であった。

1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部へ供給し、そ

れと同時に、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.38リットル/h rの供給速度で2基目の底部に供給し、90℃で連続重合して共重合体（非水添共重合体）を得た。2基目の出口におけるスチレンの転化率は98%であった。

連続重合で得られた非水添共重合体を分析したところ、スチレン含有量は67重量%、ポリスチレンブロック含有量が20重量%、ブタジエン部のビニル結合量は14重量%、重量平均分子量は20万、分子量分布は1.9であった。

次に、連続重合で得られた非水添共重合体に、上記水添触媒Iを非水添共重合体100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加し、水添共重合体(I)-1を得た。

水添共重合体(I)-1の水添率は99%であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは10℃に存在した。

（水添共重合体（I）-2）

水添共重合体（I）-1と同様にして連続重合で得られた非水添共重合体（リビングポリマー）の溶液中に、変性剤として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン重合体を使用

した n -ブチルリチウムに対して当モル反応させてアミノ基を有する変性共重合体を得た。

得られた変性共重合体を分析したところ、スチレン含有量は 67 重量%、ポリスチレンブロック含有量が 20 重量%、重量平均分子量は 20 万、分子量分布は 1.9、変性率は約 60% であった。

次に変性共重合体の溶液に水添触媒 I を Ti として 200 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 70℃ で水添反応を行った。その後安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加した後、溶媒を除去した。

得られた変性水添共重合体（水添共重合体（ I ）-2）の水添率は、水添率は 90% であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 10℃ に存在した。

（水添共重合体（ I ）-3）

水添共重合体（ I ）-2 に、該ポリマーに結合する官能基 1 当量あたり 2.1 モルの無水マレイン酸を配合して、30 mm ϕ 二軸押出機で 210℃、スクリュウ回転数 100 rpm で熔融混練し、官能基としてカルボキシル基を有する変性水添共重合体（水添共重合体（ I ）-3）を得た。

(水添共重合体 (I) - 4)

内容積が10リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を1基使用し、共重合を以下の方法で行った。

シクロヘキサン10重量部を反応器に仕込んで温度70℃に調整した後、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.072重量部、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)をn-ブチルリチウム1モルに対して0.8モル添加し、その後モノマーとしてスチレン10重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度22重量%)を約3分間かけて添加し、反応器内温を約70℃に調整しながら30分間反応させた。

次に、ブタジエン35重量部とスチレン45重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度22重量%)を60分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給した。この間、反応器内温は約70℃になるように調整した。

その後、更にモノマーとしてスチレン10重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度22重量%)を約3分間かけて添加し、反応器内温を約70℃に調整しながら30分間反応させた。得られた共重合体のスチレン含有量は65重量%であり、ポリスチレンブロックの含有量は20重量%、ブタジエン部のビニル結合量は20重量%、重量平均分子量は16万、分子量分布は1.1であった。

次に、得られた共重合体に、上記水添触媒IIを共重合体

100重量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加し、水添共重合体(I)-4を得た。該水添共重合体の水添率は97%であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは1℃に存在した。

(水添共重合体(I)-5)

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を2基使用して連続重合を行った。1基目の反応器の底部から、ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.06L/hの供給速度で、また*n*-ブチルリチウムをモノマー100gに対して0.110gになるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を1.3L/hの供給速度で、更にTMEDAのシクロヘキサン溶液を*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルになるような供給速度でそれぞれ供給し、70℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約69℃、反応器の上部付近の温度は約70℃であった。重合反応器における平均滞留時間は、約145分であり、ブタジエンの転化率はほぼ100%であった。得られたポリマーをサンプリングし分

析したところ、ブタジエン部のビニル結合量は16%であった。

1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部から供給、また同時に、ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を3.03 L/h rの供給速度で、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を7.68 L/h rの供給速度で、更にTMEDAのシクロヘキサン溶液をn-ブチルリチウム1モルに対して0.30モルになるような供給速度で2基目の底部にそれぞれ供給し、90℃で連続重合した。2基目出口でのブタジエンの転化率はほぼ100%、スチレンの転化率は98%であった。

連続重合で得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は63重量%、ポリスチレンブロック含有量0重量%、ブタジエン部のビニル結合量は14重量%（計算から2基目で重合したランダム共重合体中のブタジエン部のビニル結合量は14%）であった。また、重量平均分子量が17.0万、分子量分布は1.8であった。

次に、連続重合で得られたポリマーに、上記水添触媒IIをポリマー100重量部当たりチタンとして100 ppm添加し、水素圧0.7 MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100質量部に対して0.3質量部

添加し、水添共重合体（I）－5を得た。

得られた水添共重合体（I）－5は、水添率98%であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは27℃に存在した。

参考実施例及び比較例において、上記水添共重合体（I）－1～水添共重合体（I）－5及び以下の成分を用いて水添共重合体組成物を製造した。

3. 成分（II）として使用したゴム状重合体

（ゴム状重合体－1）

スチレン含有量約30重量%の直鎖状スチレンブタジエンブロック共重合体（商品名：アサプレンT420；日本国旭化成（株）製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは－50℃に存在した。

（ゴム状重合体－2）

スチレン含有量約30重量%の直鎖状スチレンブタジエンブロック共重合体（商品名：アサプレンT430；日本国旭化成（株）製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは－52℃に存在した。

(ゴム状重合体－３)

スチレン含有量約４０重量％で、ナフテン系プロセスオイルを約３３重量％含有する分岐状スチレンブタジエンブロック共重合体（商品名：アサブレンＴ４７５；日本国旭化成（株）製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは－５７℃に存在した。

(ゴム状重合体－４)

スチレン含有量約１５重量％の直鎖状スチレンイソプレンブロック共重合体（商品名：Kraton D 1107；米国クレイトンポリマー社製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは－５３℃に存在した。

(ゴム状重合体－５)

スチレン含有量約３１重量％の直鎖状ＳＢＳ（商品名：KTR－１０１；韓国 Kumho Petrochem Co.製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは－５３℃に存在した。

(ゴム状重合体－６)

スチレン含有量約３１重量％の直鎖状ＳＢＳ（商品名：KTR－２０１；韓国 Kumho Petrochem Co.製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは－５２℃に存在した。

(ゴム状重合体－7)

スチレン含有量約41重量%の分岐状SBS（商品名：KTR－301；韓国 Kumho Petrochem Co. 製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは -50°C に存在した。

(ゴム状重合体－8)

スチレン含有量約40重量%で、ナフテン系プロセスオイルを約15重量%含有する分岐状スチレンブタジエンブロック共重合体SBS（商品名：KTR－601；韓国 Kumho Petrochem Co. 製）。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは -58°C に存在した。

(ゴム状重合体－9)

スチレン含有量が約13重量%のSEBS<スチレンブタジエンブロック共重合体の水素添加物>（商品名：タフテックH1221；日本国旭化成（株）製）。JIS K6253に準じて測定した硬度は45であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは -28°C に存在した。

(ゴム状重合体－10)

エチレン－プロピレン－ジエン系モノマー共重合体（EPDM）（商品名：Nordel IP3745P；米国、Dow Elastomer社製）。粘弾性測定の結果、

$\tan \delta$ のピークは -48°C に存在した。

(ゴム状重合体-11)

エチレン-プロピレン-ジエン系モノマー共重合体 (EPDM) (Vistalon 5730 : 韓国 Kumho poikchem Co. Ltd 製)。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは -45°C に存在した。

(ゴム状重合体-12)

エチレン-プロピレン共重合体 (EPM) (商品名 : KEPR 020P ; 韓国 Kumho poikchem Co. Ltd 製)。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは -52°C に存在した。

(ゴム状重合体-13)

スチレン-イソプレネ-スチレントリブロック共重合体の水素添加物 (ハイブラー 7125 : 日本国(株)クラレ社製)。粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 10°C に存在した。

4. 成分 (III) として使用した熱可塑性樹脂

(熱可塑性樹脂-1)

メルトフローレート (条件 L) (ASTM D1238 に準拠 : 230°C 、 2.16Kg 荷重) が $7.5\text{g}/10\text{min}$

のランダム共重合タイプのポリプロピレン（商品名：P C 6 3 0 A；日本国サンアロマー社製）

（熱可塑性樹脂－２）

エチレン－酢酸ビニル共重合体（商品名：N U C－３４６ １；日本国日本ユニカー社製）

（熱可塑性樹脂－３）

メルトフローレート（A S T M D 1 2 3 8 に準拠：2 3 0 ℃、2 . 1 6 K g 荷重）が 1 8 g / 1 0 min のランダム共重合タイプのポリプロピレン

（商品名：C O－P P R 3 7 0 Y；韓国 S K Chem. Co. 製）

（熱可塑性樹脂－４）

スチレン含有量が約 6 7 重量％の S E B S（スチレンブタジエンブロック共重合体の水素添加物）（商品名：タフテック H 1 0 4 3；日本国旭化成（株）製）。J I S K 6 2 5 3 の硬度測定は適用できなかったため、I S O 7 6 1 9 に従ってデュロメータータイプ D で硬度を測定したところ、硬度は 7 2 であった。

（熱可塑性樹脂－５）

エチレン-酢酸ビニル共重合体（商品名：EVA 1156；韓国Hanwha Chemical社製）

（熱可塑性樹脂-6）

エチレン-酢酸ビニル共重合体（商品名：Elvax 260；米国Dupon社製）

参考実施例及び参考比較例において得られた水添共重合体組成物層（シート）の特性及び物性は以下の方法で測定した。

5. 水添共重合体含有組成物層の特性

（1）硬度

JIS K6253に従い、デュロメータータイプAで10秒後の値を、室温（23℃）雰囲気下及び低温（-10℃）雰囲気下についてそれぞれ測定した。

（2）引張強度、切断時伸び

JIS K6251に従い、3号ダンベル、クロスヘッドスピード500mm/分で引張強度、切断時伸びを測定した。なお、引張伸びが100%の時の応力（100%モジュラス）を柔軟性の指標とした。

(3) 反撥弾性

B S 9 0 3 に従い、23℃でダンロップ反撥弾性を測定した。

(4) 感触

組成物を圧縮成形して2mm厚の成形シートを作成し、ポリ塩化ビニルエラストマー（商品名：スミフレックスK580CF1；日本国住友ベークライト（株）製）を比較対象とし、手で触った感触で評価した。

◎；ポリ塩化ビニルエラストマーと同等にやわらかい

○；ポリ塩化ビニルエラストマーと比較してやや硬い

△；ポリ塩化ビニルエラストマーと比較して硬い

×；ポリ塩化ビニルエラストマーと比較して非常に硬い

(5) 引裂強度

A S T M D 2 2 6 2 に準拠して測定した。

(6) 耐摩耗性

学振摩耗試験器（日本国テスター産業株式会社製、AB-301型）を用い、成形シート表面（皮シボ加工面）を、摩擦布カナキン3号綿、荷重500gで摩擦し、摩擦後の体積減少量によって判定した。

(7) カレンダー成型性

カレンダー成型性は、製造されたシート又はフィルムの厚みを機械方向（MD方向）に対して1 m間隔で50点測定して、平均厚み T に対する各点の厚み t の差（ $t - T$ ）が、

- ・ 平均厚み T の $\pm 5\%$ 以内にすべて入る場合を◎：非常に良好

- ・ 平均厚み T の $\pm 5\%$ 以内から外れる点が2点以下の場合を○：良好

- ・ 平均厚み T の $\pm 5\%$ 以内から外れる点が3点以上の場合×：不良

とした。

実施例、比較例において、参考実施例及び参考比較例で得られた水添共重合体組成物及び以下の成分を用いて水添共重合体含有積層体を製造した。

6. 接着剤層の形成に使用する変性共役ジエン重合体（i）の調製

（変性共役ジエン重合体（i）－1）

内容積が10リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にブタジエン55重量部、スチレン45重量部及びシクロヘキサン400重量部、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチルエチレンジアミン（以後、TMEDAと呼ぶ）のシクロ

ヘキサン溶液を n -ブチルリチウム 1 モルに対して 0.40 モル仕込んで温度 50℃ に調整した後、 n -ブチルリチウムを全使用モノマー 100 重量部に対して 0.08 重量部添加して重合した。

n -ブチルリチウムの添加後反応器内の温度は徐々に上昇し、最高温度（約 100℃）に達した後、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（以後、変性剤 M1 と呼ぶ）を重合に使用した n -ブチルリチウム 1 モルに対して 0.25 モル反応させて変性重合体を得た。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加した。

得られた変性重合体（変性共役ジエン重合体（i）-1）は、スチレン含有量は 45 重量%、ポリスチレンブロック含有量 18 重量%、ブタジエン部のビニル結合量 35 重量%、重量平均分子量が 31 万、分子量分布は 1.4 であった。尚、ポリマー 2-1 中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は 30 重量% であった。

変性共役ジエン重合体（i）-2

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 重量%）を投入した。次いで TME DA を使用する n -ブチルリチウム 1 モル

91

に対して0.1モル添加した後、*n*-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.135重量部添加し、70℃で1時間重合した後、ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20重量%）を加えて70℃で1時間重合し、その後更にスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20重量%）を投入して70℃で1時間重合した。

次に、上記で得られたリビングポリマーに、変性剤として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（以後、変性剤M2と呼ぶ）を重合に使用した*n*-ブチルリチウムに対して当モル添加して反応させた。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた変性重合体（変性共役ジエン重合体（i）-2）は、スチレン含有量が30重量%、ブロックスチレン量の分析値よりスチレンのブロック率は95%、ビニル結合量が15%、重量平均分子量が11.0万であった。尚、ポリマー2-2中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は25重量%であった。

（変性共役ジエン重合体（i）-3）

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にスチレン15重

量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20重量％）を投入した。次いでTMEDAを使用するn-ブチルリチウム1モルに対して0.3モル添加した後、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.17重量部添加し、70℃で1時間重合した後、ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20重量％）を加えて70℃で1時間重合し、その後更にスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20重量％）を投入して70℃で1時間重合した。

次に、上記で得られたリビングポリマーに、変性剤M2を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル添加して反応させた後、上記水添触媒Iをポリマー100重量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。水添反応は、水素添加率が85％になるように水素の供給量で調整した。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた変性重合体の水添物（変性共役ジエン重合体（i）-3）は、スチレン含有量が30重量％、ブロックスチレン量の分析値よりスチレンのブロック率は95％、ビニル結合量が35％、重量平均分子量が7万、水素添加率が85％であった。尚、ポリマー2-3中に混在する未変性のブロック

共重合体の割合は30重量%であった。

(変性共役ジエン重合体 (i) - 4)

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にシクロヘキサン10重量部を反応器に仕込んで温度70℃に調整した後、*n*-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.25重量部、TMEDAを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.7モル添加し、その後モノマーとしてスチレン22重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度22重量%)を約3分間かけて添加し、反応器内温を約70℃に調整しながら30分間反応させた。

次に、ブタジエン34重量部とスチレン44重量部を含有するシクロヘキサン溶液(モノマー濃度22重量%)を60分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給した。この間、反応器内温は約70℃になるように調整した。

次に、上記で得られた共重合体のリビングポリマーに変性剤M1を重合に使用した*n*-ブチルリチウム1モルに対して1/4モル反応させて変性重合体を得た。得られた変性共重合体のスチレン含有量は66重量%であり、ポリスチレンブロックの含有量は22重量%、ビニル結合量が30%であった。

次に得られた共重合体を、水添触媒IIを使用する以外はポリマー2-3と同様の方法で水添反応を行った。得られた

変性重合体の水添物（変性共役ジエン重合体（i）－4）は、重量平均分子量が18万、分子量分布が1.3、水添率が98%であった。また、変性共役ジエン重合体（i）－4中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は25重量%であった。なお、変性共役ジエン重合体（i）－4の粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは2℃に存在した。

（変性共役ジエン重合体（i）－5）

変性共役ジエン重合体（i）－2において、変性剤M2による変性反応を行わなかったこと以外は変性共役ジエン重合体（i）－2と同様にして変性共役ジエン重合体（i）－5を作成した。

（変性共役ジエン重合体（i）－6）

安定剤を添加する前の変性共役ジエン重合体（i）－2の変性重合体溶液に、無水マレイン酸を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して2倍モル添加してさらに反応させて末端にカルボキシル基を有する二次変性重合体（変性共役ジエン重合体（i）－6）を得た。

7. 使用した充填剤

（充填剤－1）

水酸化マグネシウム（商品名：キスマ 5 A；日本国協和化学工業（株）製）

（充填剤 - 2）

水酸化アルミニウム（韓国 Jung Woo International 社製）

8. 発泡材

アゾジカルボンアミド（商標名：A C 1 0 0 0；韓国 Kumyang Chemical 社製）

9. 発泡助剤（キッカー）

酸化亜鉛（韓国 Kumyang Chemical 社製）

10. 滑剤

ステアリン酸亜鉛（韓国 Hea Dock Chemical 社製）

11. 使用した基布

（基布 1）

P E T 製不織布（韓国 Hankuk company 社製）

（基布 2）

ナイロン製織布 (韓国 Jung-jun company 社製)

(基布 3)

PET 製織布 (韓国 Gumsung Textile 社製)

参考実施例及び参考比較例において得られた水添共重合体含有積層体の特性及び物性は以下の方法で測定した。

12. 水添共重合体含有積層体の特性

(1) 接着性の評価

ロールバーを用い、基布に対し均一 (厚さ: 0.1 mm) となるように接着剤組成物を塗布した。その後、80℃のオーブンで10分間かけて溶媒を揮発させた。次に、シート又はフィルムを貼り合わせ、150℃、50 kgでプレスすることにより剥離試験に用いるサンプルを作成した。

得られたサンプルを用い、T型剥離試験 (JIS K 6854-3) による接着強さの測定から接着性を評価した。

(接着強さが大きい程、接着性が優れる。) 剥離試験条件は下記である。

{ 剥離試験 } 剥離速度: 200 mm/min.

(2) 低温風合い

−10℃の雰囲気下で、積層体を手で握り締めた際に感じる感触を以下の基準で評価した。

○：ポリ塩化ビニル製人工皮革と同等にやわらかい

△：ポリ塩化ビニル製人工皮革と比較してやや硬い

×：ポリ塩化ビニル製人工皮革と比較して非常に硬い

参考実施例 1～4

表1に示した配合処方に従って二軸押出機（装置名：PCM30；日本国池貝鉄工社製）で熔融混練し、組成物のペレットを得た。熔融混練の温度は210℃、スクリュウの回転数は300rpmであった。なお、各組成物には、滑剤としてステアリン酸亜鉛を成分（I）～成分（III）の合計量100重量部に対して1重量部添加した。

得られた組成物を圧縮成形して2mm厚の成形シートを作成し、試験片を得た。試験片の物性を測定し、その結果を表2に示した。

なお、参考実施例1～3の配合処方に準じた処方において、成分（I）を含有しない組成物は、対応する本発明で用いる組成物と比較して耐摩耗性が劣っていた。実施例4の組成物は、耐摩耗性評価で摩擦1万回往復後の体積減少量が0.02mlで極めて耐摩耗性に優れた組成物であった。

次に、得られた水添共重合体組成物をミキシングロールで

混練（混練温度 140～150℃）した後、160～170℃に温度調整されたカレンダーロールを用いてシート 1～4 を作製した。シート 1～4 はいずれもロールバンク性が良好でカレンダー成形性に優れていた。

参考実施例 5

水添共重合体（I）－1 の代わりに水添共重合体（I）－2 を使用した以外は参考実施例 3 と同様に水添共重合体組成物を作製し、その特性を調べた。得られた組成物は本発明が目的とする特性を有する良好な組成物であった。

次に、得られた水添共重合体組成物をミキシングロールで混練（混練温度 140～150℃）した後、160～170℃に温度調整されたカレンダーロールを用いてシート 5 を作製した。シート 5 はロールバンク性が良好でカレンダー成形性に優れていた。

参考実施例 6

水添共重合体（I）－1 の代わりに水添共重合体（I）－3 を使用した以外は参考実施例 3 と同様に水添共重合体組成物を作製し、その特性を調べた。得られた組成物は本発明が目的とする特性を有する良好な組成物であった。

次に、得られた水添共重合体組成物をミキシングロールで混練（混練温度 140～150℃）した後、160～170℃

に温度調整されたカレンダーロールを用いてシート6を作製した。シート6はロールバンク性が良好でカレンダー成形性に優れていた。

参考実施例7～11、参考比較例1～2

表3に示した配合処方に従ってニーダーで混練（混練温度130～140℃）して水添共重合体組成物を作製した。なお、各組成物には、滑剤としてステアリン酸亜鉛を成分（I）～成分（III）の合計量100重量部に対して1重量部添加した。また、実施例8の水添共重合体組成物には、ポリウレタン繊維の短繊維を成分（I）～成分（III）の合計量100重量部に対して25重量部添加した。得られた水添共重合体組成物を圧縮成形して2mm厚の成形シートを作成し、試験片を得た。試験片の物性を測定し、その結果を表4に示した。

次に、得られた組成物をミキシングロールで混練（混練温度140～150℃）した後、160～170℃に温度調整されたカレンダーロールを用いてシート7～11及び比較例シート1～2を作製した。

シート7～11はいずれもロールバンク性が良好でカレンダー成形性に優れていた。

参考比較例1では、特開2002-96426号公報の熱可塑性重合体組成物からなる積層体の実施例を参考に比較例

100

シート 1 を作製したが、硬度（ -10°C ）が高く、またロールバンク性が不良で厚み斑が大きくカレンダー成形性に劣っていた。

参考比較例 2 では、水添共重合体単独で比較例シート 2 を作製した。比較例シート 1 は、感触や成型性は良好であったが、シートのブロッキングが悪く、巻き取ったシートが相互に接着してしまったため、使用できなくなった。

実施例 1

変性共役ジエン重合体(i)として変性共役ジエン重合体(i)-1 を使用し、下記の方法により接着剤 (1) を作製した。1 リットルの攪拌機付き反応器に 300 g のトルエンを投入し、細かく切ったポリマー 1 を 75 g 添加した。反応器の温度を 50°C に設定、攪拌してポリマーを完全に溶解させた。その後、内温を 80°C に昇温し、分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール 17.7 g を添加し攪拌溶解した。その後、ジブチル錫ジラウレート 0.01 g を添加、さらに 4, 4-ジシクロヘキシルジイソシアネート 6.62 g を 15 分かけて添加した。次にトルエン 60 g を添加し、 80°C のまま 1 時間反応させた。その後、1, 4-ブタンジオール 0.68 g を添加、トルエン 40 g を追加し、さらに 1 時間反応させ、接着剤 (1) を得た。

上記で得た接着剤 (1) をロールバーで均一（厚さ：0.

101

1 mm) に基布 1 に塗布し、80℃のオーブンで10分間かけて溶媒を揮発させた後、参考実施例 10 で製造したシート 10 を積層し、150～200℃の表面温度となるように赤外線加熱して、シート 10 / 接着剤 (1) / 基布 1 からなる積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 2

変性共役ジエン重合体 (i) - 1 の代わりに変性共役ジエン重合体 (i) - 2 を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、接着剤 (2) を作製した。得られた接着剤 (2) を使用して実施例 1 と同様の方法でシート 10 / 接着剤 (2) / 基布 1 からなる積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 3

変性共役ジエン重合体 (i) - 1 の代わりに変性共役ジエン重合体 (i) - 3 を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、接着剤 (3) を作製した。得られた接着剤 (3) を使用して実施例 1 と同様の方法でシート 10 / 接着剤 (3) / 基布 1 からなる積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 4

変性共役ジエン重合体 (i) - 1 の代わりに変性共役ジエン重合体 (i) - 4 を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、接着剤 (4) を作製した。得られた接着剤 (4) を使用して実施例 1 と同様の方法でシート 10 / 接着剤 (4) / 基布 1 からなる積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

比較例 1

変性共役ジエン重合体 (i) - 1 の代わりに変性共役ジエン重合体 (i) - 5 を使用する以外は実施例 1 と同様の操作を行い、接着剤 (5) を作製した。得られた接着剤 (5) を使用して実施例 1 と同様の方法でシート 10 / 接着剤 (5) / 基布 1 からなる積層体を作製し、接着強さを測定した。得られた積層体は接着強さに劣り、本発明の積層体として使用することはできないものであった。結果を表 5 に示す。

実施例 5

シート 10 の代わりにシート 7 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で、シート 7 / 接着剤 (1) / 基布 1 からなる積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 6

基布 1 の代わりに基布 2 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で、シート 1.0 / 接着剤 (2) / 基布 2 からなる積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 7

基布 1 の代わりに基布 3 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で、シート 1.0 / 接着剤 (2) / 基布 3 からなる積層体を作製した。接着強さの結果を表 5 に示す。

実施例 8

接着性組成物として、接着剤 (1) にトリス (p-イソシアネートフェニル) チオフォスフェートを含むポリイソシアネート系架橋剤 (Desmodur RFE : ドイツ国 Bayer 製) (以後、「架橋剤-1」と称する) を、変性共重合体 100 重量部に対し 5 重量部添加した組成物を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 9

接着性組成物として、接着剤 (1) にトリクロロイソシアヌリック酸を、変性共重合体 100 重量部に対し 5 重量部添加した組成物を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で積

層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表5に示す。

実施例 10

接着剤として、100重量部の変性共役ジエン重合体(i)－6と架橋剤－1を5重量部添加した組成物を使用した以外は、実施例1と同様の方法で積層体を作製し、接着強さの測定を行った。結果を表5に示す。

実施例 11～19

実施例11～19において、表6に示す配合を用いたこと以外は実施例1と同様に積層体を作製した。得られた積層体は、いずれも良好な感触、低温風合い、機械強度を有し、人工皮革として使用できるものであった。結果を表6に示す。

比較例 2～4

比較例シート1と接着剤(1)、基布1～3を、表6に示す組み合わせで用いた以外は実施例1と同様に積層体を作成した。得られた積層体は、いずれも低温風合いが不十分なため、人工皮革として用いることはできなかった。

実施例 20

水添共重合体(I)－1を25%、ゴム状重合体－9を15%、ゴム状重合体－7を15%、ゴム状重合体－12を1

105

5 %、熱可塑性樹脂－3を20 %、炭酸カルシウムを10 %の比率で配合し、ニーダーで混練（混練温度130～140℃）して水添共重合体組成物を作製した。さらに、この組成物をミキシングロールで混練（混練温度140～150℃）した後、160～170℃に温度調整されたカレンダーロールを用いて0.4mm厚のシート12を作製した。次に、ゴム状重合体－12を70 %、ゴム状重合体－9を30 %、発泡剤を3部、発泡助剤を0.5部、滑剤を1部の比率で配合し、ニーダーで混練（混練温度130～140℃）して発泡剤含有組成物を作製した。さらに、この組成物をミキシングロールで混練（混練温度140～150℃）した後、160～170℃に温度調整されたカレンダーロールを用いて0.6mm厚のシート13を作製した。この際、シート12をシート13の出側ロールに供給して、シート12とシート13を熱接着して2層シートを作製した。さらに、接着剤（1）を使用して、実施例1と同様の方法で、2層シート／接着剤（1）／基布1からなる積層体を作製した。得られた積層体を熱風乾燥機中で190～200℃の加熱処理し、シート13の発泡を行い、発泡層を有する積層体を製造した。得られた発泡層含有積層体は非常に柔軟でクッション性のある積層体であった。

実施例 2 1

参考実施例 10 の組成物に使用されている水添共重合体 (I) - 1 の代わりに水添共重合体 (I) - 4 を使用した組成物からなるシート 14 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で積層体を作製した。得られた積層体は良好な感触、機械強度を有し、人工皮革として使用できるものであった。

実施例 22

参考実施例 10 の組成物に使用されている水添共重合体 (I) - 1 の代わりに水添共重合体 (I) - 5 を使用した組成物からなるシート 15 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で積層体を作製した。得られた積層体は良好な感触、機械強度を有し、人工皮革として使用できるものであった。

表 1

配合成分		配合組成（重量部）			
		参考実施例 1 の 組成物	参考実施例 2 の 組成物	参考実施例 3 の 組成物	参考実施例 4 の 組成物
成分 (I)	水添共重合体 (I) - 1	25	40	72	85
成分 (II)	ゴム状重合体 - 1	35			15
	ゴム状重合体 - 2	15		28	
	ゴム状重合体 - 3		60		
	ゴム状重合体 - 4	25			
	ゴム状重合体 - 9		70		
成分 (III)	ゴム状重合体 - 10		20		
	合計	100	100	100	100
	熱可塑性樹脂 - 1	15	30	20	
	熱可塑性樹脂 - 2	15		30	
	熱可塑性樹脂 - 4				25
	充填剤 - 1		10		

1 0 8

表 2

特 性	参 考 実 施 例 1	参 考 実 施 例 2	参 考 実 施 例 3	参 考 実 施 例 4
硬 度 (室 温)	70	70	80	80
100%モジュラス (kg/cm ²)	30	23	43	75
引 張 強 度 (kg/cm ²)	75	55	85	120
切 断 時 伸 び (%)	900	930	750	550
反 撥 弾 性 (%)	45	42	30	20
感 触	○	○	◎	◎

表 3

配合成分		配合組成（重量部）							
		参考 実施例 7 の組成物	参考 実施例 8 の組成物	参考 実施例 9 の組成物	参考 実施例 10 の組成物	参考 実施例 11 の組成物	参考 比較例 1 の組成物	参考 比較例 2 の組成物	
成分 (I)	水添共重合体 (I)－1	55	60	40	50	50		100	
成分 (II)	ゴム状重合体－5				30				
	ゴム状重合体－6								
	ゴム状重合体－7		40	20					
	ゴム状重合体－8	45							
	ゴム状重合体－9			20					
	ゴム状重合体－11				20				
	ゴム状重合体－12			20					
	ゴム状重合体－13					50	100		
	合計	100	100	100	100	100	100	100	
成分 (III)	熱可塑性樹脂－3						100		
	熱可塑性樹脂－4	10							
	熱可塑性樹脂－5		50						
	熱可塑性樹脂－6								
	充填剤－2		40	15	30				

表 4

特性	参考 実施例 7	参考 実施例 8	参考 実施例 9	参考 実施例 10	参考 実施例 11	参考 比較例 1	参考 比較例 2
	80	85	67	72	75	80	68
硬度 (室温)							
硬度 (-10℃)	93	95	93	93	95	100	95
引張強度 (kg/cm ²)	105	185	165	200	210	250	130
切斷時伸び (%)	550	700	750	550	560	700	400
引裂強度 (kg/cm ²)	50	45	55	45	50	60	30
感 触	◎	○	○	◎	○	△	◎
カレンダー 成型性	0.4	0.15	0.2	0.25	0.2	0.2	0.2
成型性	◎	○	○	◎	○	×	◎

1 1 1

表 5

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
シート	シート10	シート10	シート10	シート10	シート10	シート7	シート10	シート10	シート10	シート10	シート10
シートに使用した組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 7の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物	参考 実施例 10の 組成物
接着剤の種類	接着剤 (1)	接着剤 (2)	接着剤 (3)	接着剤 (4)	接着剤 (5)	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (1)	(注 1)	(注 2)	(注 3)
接着剤層の形成に使用した変性共役ジエン重合体 (i)	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 1	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 2	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 3	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 4	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 5	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 1	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 1	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 1	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 1	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 1	変性 共役 ジエン 重合体 (i) - 6
基布	基布 1	基布 1	基布 1	基布 1	基布 1	基布 1	基布 2	基布 3	基布 1	基布 1	基布 1
接着強さ (kgf/cm)	1.4	2.1	1.7	2.3	0.6	1.6	1.3	1.2	2.4	2.7	2.0

(注 1) 接着剤 (1) に架橋剤 - 1 を 5 重量部 (変性共重合体 100 重量部に対し) 添加した組成物を使用
(注 2) 接着剤 (1) にトリクロロイソシアヌリック酸を 5 重量部 (変性共重合体 100 重量部に対し) 添加した組成物を使用
(注 3) 100 重量部の変性共役ジエン重合体 (i) - 6 と架橋剤 - 1 を 5 重量部添加した組成物を使用

表 6 (続)

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
シート	シート1	シート2	シート3	シート4	シート8	シート9	シート5	シート6	シート8
シートに 使用した 組成物	参考 実施例1 の組成物	参考 実施例2 の組成物	参考 実施例3 の組成物	参考 実施例4 の組成物	参考 実施例8 の組成物	参考 実施例9 の組成物	参考 実施例5 の組成物	参考 実施例6 の組成物	参考 実施例8 の組成物
接着剤	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (2)	接着剤 (3)	接着剤 (3)
基布	基布1	基布1	基布1	基布1	基布2	基布2	基布2	基布2	基布3
低温風 合い	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 6 (続 き)

	比較例 2	比較例 3	比較例 4
シート	比較例 シート1	比較例 シート1	比較例 シート1
シートに 使用した 組成物	参考 比較例 1 の組成物	参考 比較例 1 の組成物	参考 比較例 1 の組成物
接着剤	接着剤 (1)	接着剤 (1)	接着剤 (1)
基布	基布 1	基布 2	基布 3
低温風 合い	×	×	×

産業上の利用可能性

本発明の水添共重合体含有積層体は、塩化ビニルと同等もしくはそれ以上の優れた特性〔柔軟性、カレンダー成形性、低温での風合い（低温特性）、耐ブロッキング性（樹脂成形品を積み重ねたり、樹脂フィルムを巻いたりして、そのまま長時間放置した際に、接触面が接着し、簡単にはがれなくなる固着現象（ブロッキング）を防ぐ特性）、耐熱性、耐磨耗性、耐傷付き性、反撥弾性等〕を有するので、塩化ビニルの代替材料として非常に有用であり、例えば、人工皮革、特に家具表皮材、車両用内装材、靴アッパー材、鞆用材または建築材料用表皮材として好適に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. 繊維質材料からなる基材層、

接着剤層、及び

該接着剤層を介して該基材層に積層及び接着されてなる、
水添共重合体組成物層

を含んでなる水添共重合体含有積層体であって、

該水添共重合体組成物層が、水添共重合体（I）10～90重量部、及び水添共重合体（I）を除くゴム状重合体（II）90～10重量部からなり、

該水添共重合体（I）及び該ゴム状重合体（II）の合計が100重量部であり、

該水添共重合体（I）は、共役ジエン単量体単位及びビニル芳香族単量体単位からなる共重合体を水添して得られ、場合によってビニル芳香族単量体単位の1部がビニル芳香族重合体ブロック（A）を形成してなる水添共重合体であって、下記の特徴（1）～（4）を有する水添共重合体であることを特徴とする水添共重合体含有積層体。

（1）ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合体（I）の重量に対して50重量％を越え、90重量％以下であり、

（2）該ビニル芳香族重合体ブロック（A）の含有量が該水添共重合体（I）の重量に対して40重量％以下であり、

(3) 該水添共重合体 (I) の重量平均分子量が 5 万～100 万であり、そして

(4) 該共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率が 70 % 以上である。

2. 該水添共重合体 (I) が、ガラス転移温度を -20°C ～ 80°C の範囲に少なくとも 1 つ有し、

該ゴム状重合体 (II) が、下記の (II-1) ～ (II-5) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

(II-1) ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ有する、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなる非水添ブロック共重合体；

(II-2) ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ有する共役ジエンホモポリマー又はその水素添加物；

(II-3) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなるランダム又はブロック共重合体を水添して得られる水添共重合体であって、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該水添共重合体の重量に対して 50 重量 % 以下であって、ガラス転移温度を -80°C ～ -25°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ有する水添共重合体；

(II-4) 重量平均分子量が 2,500 ～ 40,000

1 1.7

である少なくとも1つのビニル芳香族ホモポリマーブロックと、ビニル結合含有量が40%以上である少なくとも1つのイソプレンホモポリマーブロックとからなるブロック共重合体であって、該少なくとも1つのビニル芳香族ホモポリマーブロック及び該少なくとも1つのイソプレンホモポリマーブロックはどの順序に配列されていてもよく、ビニル芳香族単量体単位の含有量が該ブロック共重合体の重量に対して50重量%以下であって、重量平均分子量が20,000~200,000であり、ガラス転移温度を -25°C ~ -20°C の範囲に少なくとも1つ有するブロック共重合体、又はその水素添加物；及び

(I I - 5) ガラス転移温度を -80°C ~ -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ有するオレフィン系ゴム状重合体。

但し、各重合体のガラス転移温度はそれぞれ重合体の粘弾性測定チャートにおいて $\tan \delta$ （損失正接）のピークが観察される温度である。

3. 該水添共重合体（I）が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項1又は2に記載の積層体。

4. 該接着剤層が、

水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1つ有する置換基を少なくとも1つ有する変性共役ジエン重合体 (i)、及び

反応性組成物 (ii-1) 及び反応性化合物 (ii-2) から選ばれる少なくとも1つの反応性物質 (ii)

を含有し、

該反応性組成物 (ii-1) は、

少なくとも3つの水酸基を有するポリオール10～60重量部、

ジイソシアネート3～30重量部、及び

ジオール0～5重量部

を含んでなる反応性組成物であり、

該反応性組成物 (ii-1) の量は、該変性共役ジエン重合体 (i) 100重量部に対して13～95重量部であって、

該反応性化合物 (ii-2) は、変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基と反応する官能基を少なくとも2つ有する化合物であって、但し該変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基が酸無水物基以外の場合、反応性化合物 (ii-2) は、該変性共役ジエン重合体 (i) に結合している該置換基の官能基と反応する官能基を少なくとも3つ有し、

該反応性化合物 (ii-2) の量は、該変性共役ジエン重合体 (i) 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部である、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。

5. 該接着剤層が、該反応性物質 (ii) として組成物 (ii-1) を含有し、該接着剤層が下記の工程 (1) ~ (4) を含む方法によって得られることを特徴とする請求項 4 に記載の積層体。

(1) 水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、シラノール基及びアルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 つ有する置換基を少なくとも 1 つ有する変性共役ジエン重合体 (i) 100 重量部と、少なくとも 3 つの水酸基を有するポリオール 10 ~ 60 重量部とを混合して混合物を得、

(2) 工程 (1) で得られた混合物をジイソシアネート 3 ~ 30 重量部と反応させて反応混合物を得、そして場合によって

(3) 工程 (2) で得られた反応混合物を 5 重量部以下のジオールと反応させて反応混合物を得、

(4) 工程 (2) 又は (3) で得られた反応混合物を繊維質材料からなる基材上に塗布する。

6. 該繊維質材料が、合成繊維、天然繊維、再生繊維及び多

1 2 0

成分繊維からなる群より選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の積層体。

７．該水添共重合体組成物層の少なくとも１部が発泡してなることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の積層体。

８．家具表皮材である請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

９．車両用内装材である請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

１０．靴アップー材である請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

１１．靴の部品である請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

１２．建築材料である請求項１～７のいずれかに記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B5/02, B32B27/30, C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, C08L53/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	JP 2003-246910 A (Asahi Kasei Corp.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claim 1; Par No. [0031] (Family: none)	1-3, 6-12 4, 5
P,X P,A	JP 2004-67798 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Examples 6 to 8 (Family: none)	1-3, 6-12 4, 5
A	JP 2001-19827 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August, 2004 (24.08.04)

Date of mailing of the international search report

14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-96426 A (Toyo Cloth Co., Ltd., Kuraray Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B5/02, B32B27/30, C08L53/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B1/00-35/00, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X P, A	JP 2003-246910 A (旭化成株式会社) 2003. 09. 05 請求項1、【0031】 (ファミリーなし)	1-3, 6-12 4, 5
P, X P, A	JP 2004-67798 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 03. 04 実施例6-8 (ファミリーなし)	1-3, 6-12 4, 5
A	JP 2001-19827 A (旭化成工業株式会社) 2001. 01. 23 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)